रसायन विज्ञान

भाग I

कक्षा XI की पाठ्यपुस्तक

लेखक

ए.के. बखशी	ए.के. सिंह
ब्रह्म प्रकाश	डी.वी.एस. जैन
जयश्री शर्मा	के.एन. उपाध्याय
कृष्णा मिश्रा	एम.एल. धर
आर.एन. राम	आर.डी. शुक्ल
एस.एस. कृष्णमूर्ति	वी.एन.पी. श्रीवास्तव

संपादक

डी.वी.एस. जैन एम.एल. धर आर.डी. शुक्ल

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्

NATIONAL COUNCIL OF EDUCATIONAL RESEARCH AND TRAINING

प्रथम संस्करण

नवम्बर 2002
कार्तिक 1924

ISBN 81-7450-091-X

PD 5T–BB

एन.सी.ई.आर.टी. के प्रकाशन विभाग के कार्यालय

एन.सी.ई.आर.टी. कैम्पस	108, 100 फीट रोड, होस्डेकेरे	नवजीवन ट्रस्ट भवन	सी.डब्लू.सी. कैम्पस
श्री अरविंद मार्ग	हेली एक्सटेंशन बनाशंकरी III इस्टेज	डाकघर नवजीवन	32, बी.टी. रोड, सुखचर
नई दिल्ली 110 016	**बैंगलूर 560 085**	**अहमदाबाद 380 014**	**24 परगना 743 179**

प्रकाशन सहयोग

संपादन : बिनोय बैनर्जी
उत्पादन : प्रमोद रावत
: राजेन्द्र चौहान
सज्जा : विजय ब्यास
आवरण और चित्र : ऋषि सहाय

रु. 65.00

एन.सी.ई.आर.टी. वाटर मार्क 80 जी.एस.एम. पेपर पर मुद्रित

प्रकाशन विभाग में सचिव, राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्, श्री अरविन्द मार्ग, नई दिल्ली 110 016 द्वारा प्रकाशित तथा अरावली प्रिंटर्स एण्ड पब्लिशर्स प्रा. लि., डब्ल्यू–30, ओखला इण्डस्ट्रियल एरिया, फेज–II, नई दिल्ली द्वारा मुद्रित।

प्रस्तावना

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् पिछले चार दशकों से विज्ञान और गणित की शिक्षा में गुणात्मक सुधार के लिए कार्य कर रही है। इसके लिए परिषद् ने पाठ्यक्रम तथा पाठ्यचर्या विकसित करने का उत्तरदायित्व लिया है। इस समय तक परिषद् विभिन्न अभिगमों के साथ कई बार पाठ्यसामग्री तथा संबंधित अन्य शैक्षणिक सामग्री विकसित करने का कार्य पूरा कर चुकी है। इन सामग्रियों को विभिन्न राज्य/केंद्र शासित प्रदेश उसी रूप में अथवा रूपान्तरित करके अपनाते हैं। हर बार परिषद् की मुख्य सोच यही रही है कि राष्ट्रीय शिक्षा नीति का अनुपालन करते हुए कार्य किया जाय तथा विद्यालय स्तर पर पाठ्यचर्या नवीकरण प्रक्रिया के दौरान विभिन्न सामाजिक तथा शैक्षणिक मुद्दों पर विचार किया जाय। परिषद् द्वारा विकसित *विद्यालयी शिक्षा के लिए राष्ट्रीय पाठ्यचर्या की रूपरेखा–2000* इन्हीं प्रयासों के अनुरूप है। इस पाठ्यचर्या ने पाठ्यसामग्री तथा अन्य सम्बन्धित शैक्षणिक सामग्रियों के सत्र-वार विकास की अनुशंसा भी की है। कक्षा XI के लिए रसायन विज्ञान की इस पाठ्यपुस्तक में मात्र सत्र I को सम्मिलित किया गया है।

इस पुस्तक की प्रथम पाण्डुलिपि एक लेखक-मंडल द्वारा, जिसमें परिषद् तथा देश के सुविख्यात शैक्षणिक तथा अनुसंधानिक संगठनों के विशेषज्ञ (जिनके नाम का उल्लेख अन्यत्र किया गया है) शामिल हैं, द्वारा विकसित की गई। इस पाठ्यपुस्तक के विकास के समय लेखक मंडल ने रसायन विज्ञान के चल रहे पाठ्यक्रम तथा पाठ्यपुस्तक के विषय में प्राप्त पुनर्निवेशन पर विचार किया। प्रस्तुत पुस्तक को विद्यार्थियों के लिए और अधिक प्रासंगिक तथा अर्थपूर्ण बनाने के लिए लेखक-मंडल ने पिछले दशक में शैक्षणिक तथा विषयवस्तु में हुए समकालीन परिवर्तनों पर विचार किया। पाण्डुलिपि के प्रारूप की समीक्षा, विषय के अनुभवी शिक्षकों तथा विषय विशेषज्ञों के एक समूह (जिनके नाम का उल्लेख अन्यत्र है) द्वारा एक समीक्षा कार्यशाला में की गई। इस समीक्षा कार्यशाला में प्राप्त हुए सुझावों पर लेखकों ने विचार करके पाण्डुलिपि के प्रारूप में उचित परिमार्जन किया। प्रकाशन से पूर्व विशेषज्ञों के एक समूह द्वारा पाण्डुलिपि का अंतिम सम्पादन किया गया।

मैं लेखक-मंडल के अध्यक्ष एवं सदस्यों को उनके राष्ट्रीय स्तर पर शैक्षणिक योगदान के लिए धन्यवाद देता हूँ। कार्यशाला में भाग लेने वाले शिक्षकों एवं विषय विशेषज्ञों से हमें अच्छे सुझाव प्राप्त हुए जिनसे प्रस्तुत पुस्तक के परिमार्जन में अपूर्व सहायता मिली। इनके इस योगदान के लिए मैं बहुत आभारी हूँ।

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् इस पुस्तक के प्रयोक्ताओं द्वारा प्राप्त सुधार हेतु सुझावों का स्वागत करेगी।

जगमोहन सिंह राजपूत
निदेशक
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान
और प्रशिक्षण परिषद्

नई दिल्ली
जून, 2002

विज्ञान संबंधित मूल्य

जिज्ञासा, ज्ञान-पिपासा, वस्तुनिष्ठता, ईमानदारी व सच्चाई, प्रश्न करने का साहस, क्रमबद्ध तर्क, प्रमाण/सत्यापन के पश्चात् स्वीकृति, खुला दिमाग, पूर्णता प्राप्त करने की अभिलाषा तथा मिलजुल कर कार्य करने की भावना आदि विज्ञान संबंधी कुछ आधारभूत मूल्य हैं। इन मूल्यों द्वारा विज्ञान के उन प्रक्रमों को अभिलक्षणित किया जाता है, जो प्रकृति एवं उसकी अपघटनाओं से संबंधित सत्य के अन्वेषण में सहायता प्रदान करते हैं। विज्ञान का उद्देश्य विभिन्न वस्तुओं एवं अपघटनाओं की व्याख्या करना है। अतः विज्ञान सीखने एवं उसका अभ्यास करने के लिए –

- **अपने परिवेश की वस्तुओं तथा घटनाओं के प्रति जिज्ञासु बनें।**
- **प्रचलित विश्वासों एवं मान्यताओं पर प्रश्नचिह्न लगाने का साहस करें।**
- **"क्या", "कैसे" तथा "क्यों" में प्रश्न करें एवं सूक्ष्म प्रेक्षणों, प्रयोगों, परामर्शों, चर्चाओं व तर्कों द्वारा अपना उत्तर प्राप्त करें।**
- **प्रयोगशाला में अथवा उसके बाहर प्राप्त अपने प्रेक्षणों एवं प्रायोगिक परिणामों को सच्चाईपूर्वक लिखें।**
- **आवश्यकता पड़ने पर, प्रयोगों की पुनरावृत्ति सावधानीपूर्वक एवं क्रमबद्ध तरीके से करें, किन्तु किसी भी परिस्थिति में अपने परिणामों में हेरफेर न करें।**
- **तथ्यों, विचार-बुद्धि एवं तर्कों द्वारा अपना मार्गदर्शन करें, पूर्वाग्रहों से ग्रस्त न हों।**
- **अनवरत एवं समर्पित कार्य के द्वारा नई खोजों एवं नए आविष्कारों के लिए उत्कट अभिलाषा रखें।**

आमुख

यह पुस्तक रसायन विज्ञान में प्रथम परिचायक पृथक पाठ्यक्रम हेतु उनके लिए बनाई गई है जिन्हें सामान्य विज्ञान के अंतर्गत एक ही प्रकार की पाठ्यचर्या से अवगत कराया गया है। प्रस्तुत पुस्तक में पाठ्यसामग्री, सिद्धान्तों, प्रयोगात्मक विधियों और तथ्यपरक सूचनाओं के बीच उचित संतुलन प्रस्तुत करती है। इसमें किसी एक पर अत्यधिक बल दिए बिना अवधारणाओं और सूचनाओं को एक दूसरे के पूरक के रूप में प्रस्तुत करने का प्रयास किया गया है। मूल-पाठ में दी गई अवधारणाएँ, तथ्यपरक सूचनाओं को संगठित करने, समझने और स्पष्टीकरण में सहायता करेंगी।

मूल-पाठ की रूपरेखा न केवल उच्चतर माध्यमिक परीक्षा हेतु कक्षा XI के विद्यार्थियों की शैक्षिक आवश्यकताओं को पूरा करने के लिए बनाई गई है अपितु तृतीयक स्तर पर अथवा व्यावसायिक धाराओं में रसायन-विज्ञान के स्वतंत्र अध्ययन में भी समान रूप से उपयोगी हो सकती है। यह पुस्तक स्वतः पूर्ण, रोचक और विस्तृत जानकारी उपलब्ध कराने के लिए लिखी गयी है। इसमें विषयवस्तु को पठनयोग्य बनाने के लिए भाषा की सरलता और अभिव्यक्ति की स्पष्टता का ध्यान रखा गया है। जहाँ तक संभव हो सका है, हमने भौतिक-रसायनिक राशियों हेतु एस.आई. (SI) मात्रकों और कार्बनिक एवं अकार्बनिक यौगिकों के लिए आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC) नामपद्धति का प्रयोग किया गया है। विषय के बेहतर अधिगम के लिए संपूर्ण पाठ्यपुस्तक में यथोचित स्थानों पर 300 से अधिक हल किए गए उदाहरण प्रस्तुत किए गए हैं। पुस्तक को रोचक बनाने के लिए विषय के ऐतिहासिक विकास और सुप्रसिद्ध रसायनज्ञों की संक्षिप्त जीवनियाँ शामिल की गईं हैं। पाठकों को अपने बोधन की स्वतः जाँच करने के लिए प्रत्येक एकक में वर्णित पाठ्य सामग्री के आधार पर अनेक अभ्यास और अधिगम सामग्री दी गई हैं। मूल-पाठ में कुछ संदर्भ सामग्री तालिकाओं के रूप में और अंत में परिशिष्टों के रूप में दी गई हैं। आधुनिक रसायन विज्ञान के रोमांचक तथ्यों को पाठकों तक पहुंचाने के लिए पाठ्यपुस्तक में उपयुक्त स्थानों पर बॉक्स सामग्री में कुछ उच्चस्तरीय अवधारणाएं, नवीन परिणामों और महत्वपूर्ण अनुप्रयोगों को शामिल किया गया है।

मैं लेखक-दल के सभी सदस्यों का अत्यंत आभारी हूँ जिन्होंने अपनी पाण्डुलिपि के लेखन, संशोधन और अंतिम रूप प्रदान करने में यथासंभव प्रयास किए हैं। मैं प्रो. आर.डी. शुक्ल को भी सभी आरेखों को पुनः आरेखित करने और इसके प्रकाशन की सम्पूर्ण देखरेख के अलावा लेखक दल के कार्यकलापों का समन्वय करने के लिए धन्यवाद देता हूं।

पाठ्यपुस्तक के सर्वोत्तम निर्णायक इसके प्रयोगकर्त्ता – विद्यार्थी और शिक्षक होते हैं। यह आशा की जाती है कि यह पुस्तक उनकी प्रत्याशाओं के अनुरूप होगी और उनकी अपेक्षाओं को पूरा करेगी। हम भविष्य में पुस्तक में सुधार हेतु आपकी टिप्पणियों और सुझावों की उत्सुकता से प्रतीक्षा करेंगे। पुस्तक के संकलन, संपादन और मुद्रण में यथेष्ट ध्यान रखने के बावजूद संभवतः कुछ अशुद्धियां हो सकती हैं। पाठकों से अनुरोध है कि इस पुस्तक को वे ध्यानपूर्वक पढ़ें और यदि कहीं कोई अशुद्धि उन्हें मिले तो उसकी जानकारी उपलब्ध कराएं।

डी.वी.एस. जैन
रसायन विज्ञान विभाग
पंजाब विश्वविद्यालय
चंडीगढ़

चंडीगढ़
मई, 2002

लेखन मंडल के सदस्य

प्रोफेसर [illegible] (अध्यक्ष)
[illegible] (आई.एन.एस.ए.)
रसायन विभाग
पंजाब विश्वविद्यालय, चंडीगढ़

प्रोफेसर [illegible]
प्रमुख (अवकाश प्राप्त), रसायन विभाग
जम्मू विश्वविद्यालय, जम्मू

प्रोफेसर एस.एस. कृष्णमूर्ति
अध्यक्ष, केमिकल साइंस डिवीजन एवं
प्रोफेसर, इनऑर्गेनिक और फिजिकल केमिस्ट्री विभाग
इंडियन इंस्टिट्यूट ऑफ साइंस, बेंगलूर

प्रोफेसर [illegible]
रसायन विभाग
दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

प्रोफेसर ए.के. सिंह
रसायन विभाग
इंडियन इंस्टिट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी,
पवई, मुम्बई

डा. [illegible]
रसायन विभाग
इंडियन इंस्टिट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी
नई दिल्ली

प्रोफेसर कृष्णा मिश्रा
एमिरेटस प्रोफेसर
रसायन विभाग
इलाहाबाद विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

डा. के.एन. उपाध्याय
प्रमुख (अवकाश प्राप्त) रसायन विभाग
रामजस महाविद्यालय
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली

प्रोफेसर आर.डी. शुक्ल **(समन्वयक)**
प्रमुख, विज्ञान एवं गणित शिक्षा विभाग तथा
डीन (सी), एन.सी.ई.आर.टी.,
नई दिल्ली

प्रोफेसर ब्रह्म प्रकाश
विज्ञान एवं गणित शिक्षा विभाग
एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

प्रोफेसर वी.एन.पी. श्रीवास्तव
विज्ञान एवं गणित शिक्षा विभाग
एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

प्रोफेसर (श्रीमती) जयश्री शर्मा
विज्ञान एवं गणित शिक्षा विभाग
एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

हिंदी रूपांतर

प्रोफेसर भरत सिंह
रसायन विज्ञान विभाग
प्रयाग विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

प्रोफेसर आर.के. बंसल
रसायन विज्ञान विभाग
राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

प्रोफेसर नरेन्द्र नाथ
बी–12, आवास विकास कालोनी
तिवारीपुर, गोरखपुर (उ.प्र.)

डा. हरजिन्दर सिंह
रसायन विज्ञान विभाग
पंजाब विश्वविद्यालय, चंडीगढ़

हिंदी संपादक

प्रोफेसर आर.डी. शुक्ल
प्रमुख, विज्ञान एवं गणित शिक्षा विभाग
डीन (सी), एन.सी.ई.आर.टी.,
नई दिल्ली

प्रोफेसर आई.पी. अग्रवाल
विज्ञान एवं गणित शिक्षा विभाग
एन.सी.ई.आर.टी.
नई दिल्ली

हिंदी संस्करण की पांडुलिपि के पुनरावलोकन हेतु कार्यशाला के सदस्य

डा. राम आसरे सिंह
रीडर रसायन विज्ञान विभाग
टी.डी.पी.जी. महाविद्यालय
जौनपुर
(उ.प्र.)

प्रोफेसर भरत सिंह
रसायन विज्ञान विभाग
प्रयाग विश्वविद्यालय
इलाहाबाद-211002

डा. आर.के. बंसल
प्रोफेसर रसायन विज्ञान विभाग
राजस्थान विश्वविद्यालय
जयपुर-302004

डा. सुनीता मल्होत्रा
स्कूल आफ साइन्सेस
इन्दिरागांधी खुला विश्वविद्यालय
मैदान गढ़ी
नई दिल्ली-110068

डा. सुधाकर दुबे
रीडर, रसायन विज्ञान विभाग
एम.एस. महाविद्यालय
सहारनपुर
(उ.प्र.)

प्रोफेसर बी.एल. दुबे
55, इन्द्रप्रस्थ कालोनी
नजदीक रेल विहार
राप्ती नगर, फेज-IV
गोरखपुर (उ.प्र.)

प्रोफेसर नरेन्द्र नाथ
बी.-12 आवास विकास कालोनी
तिवारीपुर, गोरखपुर (उ.प्र.)

प्रोफेसर वी.एन. पाठक
रसायन विज्ञान विभाग
राजस्थान विश्वविद्यालय
जयपुर-302004

डा. वी.पी. गुप्ता
रीडर रसायन विज्ञान
क्षेत्रीय शिक्षा संस्थान
अजमेर-305004

डा. ईश्वर चन्द्र शुक्ल
रसायन विज्ञान विभाग
प्रयाग विश्वविद्यालय
इलाहाबाद-211002

डा. आर.के. पराशर
प्रवक्ता रसायन विज्ञान विभाग
क्षेत्रीय शिक्षा संस्थान
अजमेर-305004

डा. डी.के. शर्मा
रसायन विज्ञान विभाग
रामजस महाविद्यालय
दिल्ली-110007

डा. एस.पी. दुबे
रसायन विज्ञान विभाग
रामजस महाविद्यालय
दिल्ली-110007

प्रोफेसर हनुमान प्रसाद तिवारी
389, मम्फोर्डगंज
इलाहाबाद-211002

श्री एम.एल. अग्रवाल
प्राचार्य
केंद्रीय विद्यालय, नं.6, सेक्टर-3 प्रतापगंज,
संगनेर, जयपुर (राजस्थान)

डा. के.के. तिवारी
1400, राइट टाऊन
जबलपुर

डा. अनिल कुमार शर्मा
पी.जी.टी. (रसायन विज्ञान)
केंद्रीय विद्यालय, आई.एन.ए. कालोनी
नई दिल्ली

डा. (श्रीमती) रेणु पराशर
प्रवक्ता रसायन विज्ञान विभाग
हंसराज महाविद्यालय
दिल्ली-110007

प्रोफेसर एम.एल. धर
172/1, चानी हिम्मत
जम्मू

प्रोफेसर ए.के. बखशी
रसायन विज्ञान विभाग
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली

डा. आर.एन. राम
एसोशियेट प्रोफेसर आई.आई.टी.,
नई दिल्ली

एन.सी.ई.आर.टी. संकाय

प्रोफेसर आर.डी. शुक्ल
प्रोफेसर ब्रह्म प्रकाश
प्रोफेसर वी.एन.पी. श्रीवास्तव
प्रोफेसर आई.पी. अग्रवाल
प्रोफेसर एच.ओ. गुप्ता

विषय सूची

प्राक्कथन iii
प्रस्तावना v

सत्र I

एकक 1 रसायन विज्ञान की कुछ मूल धारणाएं 1
1.1 रसायन विज्ञान का महत्व 1
1.2 रसायन विज्ञान में भौतिक राषियां और उनका मापन 2
1.3 मापन और एस.आई. मात्रक 3
1.4 मापन और सार्थक अंक 6
1.5 मात्रक और विमीय विश्लेषण 9
1.6 द्रव्य 10
1.7 मोल की संकल्पना 12
1.8 रासायनिक संयोजन के नियम 13
1.9 डाल्टन का परमाणु सिद्धांत 14
1.10 पारमाण्वीय आण्विक और मोलर द्रव्यमान 15
1.11 प्रतिशत संघटन और अणुसूत्र 16
1.12 रासायनिक और रासायनिक स्टॉकियोमीट्री 18
1.13 स्टॉकियोमीट्री और प्रश्नों को हल करना 19

एकक 2 द्रव्य की अवस्थाएं 29
2.1 अंतरा-अणुक बल बनाम ताप ऊर्जा 29
2.2 गैसीय अवस्था 30
2.3 गैस के नियम 31
2.4 गैस का अणुगति मॉडल 37
2.5 वास्तविक गैसें 40
2.6 गैसों का द्रवण और क्रांतिक बिंदु 41
2.7 द्रव्य अवस्था 42
2.8 ठोस 45
2.9 अंतराअणुक बल 47

एकक 3 परमाणु की संरचना 51
3.1 प्रारंभिक परमाणु-मॉडल 52
3.2 बोर के परमाणु-मॉडल का विकास 55
3.3 बोर का परमाणु-मॉडल 63
3.4 परमाणु के क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल की दिशा में 66
3.5 परमाणु का क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल 68
3.6 परमाणुओं का इलेक्ट्रानिक विन्यास 75

एकक 4 तत्त्वों का वर्गीकरण एवं गुणधर्मों में आवर्तिता 83
4.1 आवर्त सारणी की उत्पत्ति : डॉबेराइनर से मेण्डलीव तक 83

	4.2 आधुनिक आवर्त नियम तथा आवर्त सारणी का वर्तमान स्वरूप	87
	4.3 100 से अधिक परमाणु क्रमांक वाले तत्त्वों का नामकरण	87
	4.4 तत्त्वों के इलेक्ट्रानिक विन्यास तथा आवर्त सारणी	89
	4.5 तत्त्वों के प्रकार : *s*-, *p*-, *d*-, *f*-,ब्लॉक	91
	4.6 तत्त्वों के गुण.धर्मों में आवर्त प्रवृति	94
एकक 5	**ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम तथा रासायनिक ऊर्जा विज्ञान**	**105**
	5.1 ऊष्मागतिकी की कुछ मूल अवधारणाएं	106
	5.2 ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम	108
	5.3 ऊष्माधारिता तथा विशिष्ट ऊष्माधारिता	112
	5.4 ΔU तथा ΔH का मापन : कैलोरीमिति	113
	5.5 मानक एंथैल्पी परिवर्तन	114
	5.6 ऊष्मा-रासायनिक समीकरण	115
	5.7 प्रावस्था रूपांतरण में एंथैल्पी परिवर्तन	117
	5.8 हेस का स्थिर ऊष्मा संकलन नियम	118
	5.9 मानक संभवन एंथैल्पी	120
	5.10 आबंध एंथैल्पी	122
	5.11 ऊर्जा के स्रोत	125
एकक 6	**रासायनिक आबंधन तथा आण्विक संरचना**	**131**
	6.1 रासायनिक आबंधन की कॉसेल लूईस अवधारणा	132
	6.2 आयनिक आबंध	138
	6.3 सहसंयोजी आबंध	141
	6.4 संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धान्त (वी एस ई पी आर) सिद्धान्त अणुओं की आकृतियाँ (ज्यामिति)	147
	6.5 संयोजकता आबंध सिद्धान्त	151
एकक 7	**साम्यावस्था – I भौतिक तथा रासायनिक प्रक्रमों में साम्यावस्था**	**162**
	7.1 भौतिक प्रक्रमों में साम्यावस्था	163
	7.2 रासायनिक प्रक्रमों में साम्यावस्था – गतिक साम्य	167
	7.3 रासायनिक साम्यावस्था के निमय तथा साम्यावस्था स्थिरांक	169
	7.4 समांग साम्यावस्था	173
	7.5 विषमांग साम्यावस्था	174
	7.6 साम्यावस्था स्थिरांक के अनुप्रयोग	175
	7.7 साम्यावस्था को प्रभावित करने वाले कारक	177
एकक 8	**साम्यवस्था – II विलयनों में आयनिक साम्यावस्था**	**187**
	8.1 अम्ल क्षारक एवं लवण	187
	8.2 अम्लों एवं क्षारकों का आयनन	191
	8.3 अम्ल क्षारक अनुमापन में सूचकों का उपयोग	203
	8.4 बफर विलयन	208
	8.5 अल्पविलेय लवणों की विलेयता साम्यावस्था	210
एकक 9	**अपचयोपचय अभिक्रियाएं**	**217**
	9.1 अपचयन-उपचयन अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रानों की भूमिका	217
	9.2 ऑक्सीकरण संख्या	219
	9.3 रासायनिक समीकरणों को संतुलित करना	222
	9.4 विद्युत-रासायनिक सेल	227
	परिशिष्ट	**235**

एकक 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल धारणाएं

उद्देश्य

इस एकक को पढ़कर आप

- रसायन विज्ञान के अध्ययन का महत्व समझ सकेंगे।
- विभिन्न भौतिक राशियों को मापने की अंतर्राष्ट्रीय मात्रकों का विवरण और उचित मात्रकों का उपयोग कर सही सार्थक अंकों तक इन राशियों को प्रदर्शित करने की विधियों का ज्ञान प्राप्त कर सकेंगे।
- एक मात्रक को दूसरे में परिवर्तन करने की विधि तथा विभिन्न प्रश्नों को विमीय विश्लेषण द्वारा हल करने की विधि सीख सकेंगे।
- तत्व, यौगिक एवं मिश्रण का अर्थ स्पष्ट कर सकेंगे और रासायनिक संयोग के नियम सीख सकेंगे।
- परमाण्वीय व आण्विक द्रव्यमान को परिभाषित कर सकेंगे और मोल की संकल्पना तथा उसके उपयोगों का विवरण दे सकेंगे।
- किसी यौगिक के मूलानुपाती सूत्र तथा अणुसूत्र निर्धारित कर पाएंगे और
- किसी संतुलित रासायनिक समीकरण में अभिकारकों व उत्पादों के द्रव्यमानों के मध्य मात्रात्मक संबंध स्थापित कर सकेंगे (स्टाइकियोमेट्री)।

"रसायन विज्ञान अणुओं और उनके रूपांतरण का विज्ञान है। यह न केवल एक सौ तत्वों का विज्ञान है अपितु उनसे निर्मित होने वाले असंख्य प्रकार के अणुओं का विज्ञान है।" रोअल्ड हॉफमैन

रसायन विज्ञान पदार्थ के संघटन, संरचना व गुणधर्म से संबंधित है जिन्हें पदार्थ के मौलिक अवयवों-परमाणुओं व अणुओं के माध्यम से अच्छी प्रकार समझा जा सकता है। यही कारण है कि रसायन विज्ञान **परमाणुओं** व **अणुओं** का विज्ञान कहलाता है। अब प्रश्न यह उठता है कि क्या हम इन कणों को देख सकते हैं, उनका भार माप सकते हैं और उनकी उपस्थिति को अनुभव कर सकते हैं? क्या किसी पदार्थ की निश्चित मात्रा में परमाणुओं और अणुओं की संख्या ज्ञात कर सकते हैं और क्या हम इन कणों (परमाणुओं और अणुओं) की संख्या और उनके द्रव्यमान के मध्य मात्रात्मक संबंध दर्शा सकते हैं। इस एकक में आप ऐसे ही कुछ प्रश्नों के उत्तर पाएंगे। इसके अतिरिक्त हम यहाँ पर यह भी वर्णन करेंगे कि किसी पदार्थ के भौतिक गुणों को उपयुक्त इकाइयों की सहायता से मात्रात्मक रूप में किस प्रकार दर्शाया जा सकता है।

1.1 रसायन विज्ञान का महत्व

मानव द्वारा प्रकृति को समझने और उसका वर्णन करने के लिए ज्ञान को क्रमबद्ध करने की निरन्तर चेष्टा ही विज्ञान है। सुविधा के लिए विज्ञान को विभिन्न विधाओं जैसे रसायन, भौतिकी, जीव विज्ञान, भूविज्ञान आदि में वर्गीकृत किया गया है। रसायन विज्ञान, विज्ञान की वह शाखा है जिसमें पदार्थ के संघटन, गुणधर्म और अन्योन्य-क्रियाओं का अध्ययन किया जाता है। रसायनज्ञ निरन्तर यह जानने के लिए उत्सुक रहते हैं कि रासायनिक रूपांतरण किस प्रकार हो रहे हैं। रसायन विज्ञान की विज्ञान में महत्वपूर्ण भूमिका है जो प्रायः विज्ञान की अन्य शाखाओं जैसे भौतिकी, जीवविज्ञान, भूविज्ञान आदि के साथ अभिन्न रूप से जुड़ी हुई है। दैनिक जीवन में रसायन विज्ञान की महत्वपूर्ण भूमिका है।

रसायन विज्ञान के सिद्धान्तों का व्यवहारिक उपयोग मौसम विज्ञान, नाड़ी तन्त्र और कम्प्यूटर प्रचालन सदृश विभिन्न क्षेत्रों में होता है। उर्वरकों, क्षारों, अम्लों, लवणों, रंगों, बहुलकों, दवाओं, साबुनों, अपमार्जकों, धातुओं, मिश्रधातुओं तथा अन्य कार्बनिक और अकार्बनिक रसायनों सहित नवीन सामग्रियों के निर्माण में लगे रासायनिक उद्योगों का राष्ट्रीय अर्थव्यवस्था में महत्वपूर्ण योगदान है।

मानव के जीवन स्तर को ऊँचा उठाने हेतु भोजन, स्वास्थ्य-सुविधा की वस्तुएं और अन्य सामग्रियों की आवश्यकताओं को पूरा करने में रसायनविज्ञान ने महत्वपूर्ण भूमिका निभाई है। विभिन्न उर्वरकों, जीवाणुनाशकों व कीटनाशकों की उत्तम किस्मों का उच्च स्तर पर उत्पादन इसके ज्वलन्त उदाहरण हैं। इसी प्रकार कैन्सर की चिकित्सा में प्रभावी औषधियाँ जैसे **सिसप्लाटिन** व **टैक्सोल** और एड्स के शिकार रोगियों के उपचार हेतु उपयोग में आने वाली औषधि **एज़िडोथाईमिडिन** (AZT) सदृश अनेक जीवनरक्षक औषधियाँ पौधों और प्राणी स्रोतों से प्राप्त की गई हैं या संश्लेषित की गई हैं।

रासायनिक सिद्धान्त अच्छी प्रकार स्पष्ट होने के पश्चात अब विशिष्ट चुंबकीय, विद्युतीय और प्रकाशीय गुणधर्मयुक्त पदार्थ संश्लेषित करना संभव हो गया है जिसके फलस्वरूप अतिचालक सिरेमिक, सुचालक बहुलक, प्रकाशीय फाइवर (तन्तु) सदृश पदार्थ संश्लेषित किए जा सकते हैं और ठोस अवस्थीय पदार्थों को लघुरूप में विकसित किया जा सकता है। पिछले कुछ वर्षों में रसायन शास्त्र की सहायता से पर्यावरणीय प्रदूषण संबंधित कुछ गम्भीर समस्याओं को काफी सीमा तक नियन्त्रित किया जा सकता है। उदाहरण स्वरूप, समताप मंडल (Stratosphere) में ओजोन अवक्षय (Ozone depletion) उत्पन्न करने वाले एवं पर्यावरण प्रदूषक क्लोरोफ्लोरोकार्बन अर्थात् सी.एफ.सी. (CFC) सदृश पदार्थों के विकल्प सफलतापूर्वक संश्लेषित कर लिए गए हैं परन्तु अभी भी पर्यावरण की अनेक गम्भीर समस्याएं रसायनविदों के लिए गम्भीर चुनौती बनी हुई हैं। ऐसी ही एक समस्या ग्रीन हाउस गैसों जैसे मेथेन, कार्बन डाइऑक्साइड आदि का प्रबन्धन है। रसायनविदों की भावी पीढ़ियों के लिए जैव-रासायनिक प्रक्रियाओं की समझ, रसायनों के व्यापक स्तर पर उत्पादन हेतु एंजाइमों का उपयोग और नवीन मोहक पदार्थों का उत्पादन कुछेक बौद्धिक चुनौतियां हैं। ऐसी चुनौतियों का सामना करने के लिए भारत जैसे विकासशील देश को मेधावी व सृजनात्मक रसायनविदों की आवश्यकता है।

1.2 रसायन विज्ञान में भौतिक राशियां और उनका मापन

रसायनज्ञ विभिन्न प्रायोगिक विधियों द्वारा सावधानीपूर्वक प्राप्त आंकड़ों की सहायता से *रासायनिक पदार्थों* के भौतिक एवं रासायनिक गुणों का वर्णन, विश्लेषण एवं व्याख्या करते हैं। रासायनिक गुणों के विपरीत भौतिक गुणों के मापन में कोई रासायनिक क्रिया निहित नहीं होती है। द्रव्यमान, लम्बाई, समय, ताप आदि जैसे गुणधर्मों को परिमाणात्मक रूप में संख्याओं द्वारा उचित राशियों की सहायता से प्रदर्शित किया जा सकता है, इसलिए सामान्यतः ये *भौतिक राशियां* कहलाती हैं। जैसा कि हम जानते हैं कि प्रत्येक वस्तु में पदार्थ का निश्चित परिमाण होता है जो उसका **द्रव्यमान** (m) कहलाता है। वस्तु का द्रव्यमान जैसे-जैसे बढ़ता है वैसे-वैसे उसे गति देना कठिन होता जाता है। अतः गति के प्रतिरोध के निर्धारण से हम उसका द्रव्यमान ज्ञात कर सकते हैं। रसायन विज्ञान में द्रव्यमान का मापन अत्यधिक महत्वपूर्ण है, क्योंकि रसायनशास्त्री पदार्थ का परिमाण जानना चाहते हैं। अतः इस कार्य हेतु *विश्लेषीय तुला* (Analytical Balance) नामक उपकरण का प्रयोग किया जाता है। **लंबाई, क्षेत्रफल** और **आयतन** से वस्तु का आकार मापा जाता है। लंबाई एक विमिय, क्षेत्रफल द्विविमिय और आयतन त्रिविमिय राशियां हैं। रसायनविदों के लिए **समय** (t) का शुद्ध मापन करना अत्यन्त आवश्यक है क्योंकि वे जानना चाहते हैं कि कोई विशिष्ट रासायनिक रूपांतरण कितने समय में सम्पन्न होता है। कुछ रासायनिक अभिक्रियाएं अधिक समय में पूर्ण होती हैं तो कुछ में सेकण्ड का एक अंश ही लगता है। हरित पौधे लाखों वर्ष में पेट्रोलियम में परिवतर्तित होते हैं जबकि लोहे में जंग लगने में कुछ दिन लगते हैं। जब सिल्वर नाइट्रेट, $AgNO_3$ के जलीय विलयन में जलीय हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (HCl) डाला जाता है, तो सिल्वर क्लोराइड, AgCl का अवक्षेप एक सेकण्ड के अंश में ही प्राप्त हो जाता है। इसी प्रकार गर्मी और शीतलता से सम्बन्धित एक महत्वपूर्ण भौतिक राशि ताप है। व्यावहारिक दृष्टि से ताप वस्तु का वह गुणधर्म है जिससे ऊष्मा के प्रवाह की दिशा निर्धारित होती है। ऊष्मा हमेशा उच्च ताप की वस्तु से कम ताप की वस्तु की ओर प्रवाहित होती है। रासायनिक अभिक्रियाओं के दौरान होने वाला ताप परिवर्तन भी रसायनविदों का ध्यान आकर्षित करता है।

लंबाई, मात्रा, समय और ताप वे मूलभूत भौतिक राशियां हैं जो रासायनिक अभिक्रियाओं की दृष्टि से महत्वपूर्ण हैं।

वस्तु का परिमाण (जिसका परमाणुओं व अणुओं की संख्या से सीधा संबंध होता है) और विद्युती आवेश भी महत्त्वपूर्ण भौतिक राशियां हैं। खंड 1.7 में पदार्थ के परिमाण *(amount of a substance)* की व्याख्या की जाएगी। इस पुस्तक की दूसरी इकाईयों में कई अन्य भौतिक राशियों पर भी चर्चा की जाएगी। कुछ राशियों को दो या अधिक राशियों की सहायता से **प्राप्त** किया जाता है, जैसे किसी पदार्थ के घनत्व की गणना उसके द्रव्यमान और आयतन से की जाती है।

जैसा पहले बताया जा चुका है, रसायन विज्ञान सहित विज्ञान की सभी शाखाएं पदार्थों के गुणों के मात्रात्मक मापन पर आधारित हैं। प्रत्येक मापन से सांख्यिक परिणाम प्राप्त होता है जिसके तीन पहलू होते हैं : (i) सांख्यिक परिमाण (ii) यथार्थता और (iii) मापन का सूचक जिसे मात्रक कहते हैं। मापन को वैज्ञानिक रूप से सही और औचित्यपूर्ण बनाने के लिए इन तीनों पहलुओं का विवरण देना आवश्यक है। सांख्यिक परिमाण एवं यथार्थता पर चर्चा से पहले हम भौतिक राशियों के **मात्रकों** की चर्चा करेंगे।

1.3 मापन और एस.आई. मात्रक (S.I. Units)

किसी मापन का मात्रक भी उतना ही महत्वपूर्ण है जितना कि उसका सांख्यिक परिमाण। उदाहरणस्वरूप, यदि गलती से हम पृथ्वी से सूर्य की दूरी 149,600,00 km. के स्थान पर 149,600,00m लिखते तो पृथ्वी रहने योग्य ग्रह नहीं होता। अतः किसी प्रायोगिक परिणाम के मान के साथ उसका उपयुक्त मात्रक लिखना अत्याधिक आवश्यक एवं महत्त्वपूर्ण है। मापन का अर्थ एक भौतिक राशि (जिसे मापा जाना है) की मापन के मात्रक के साथ तुलना है अर्थात् एक नियत मानक के साथ तुलना है। संभवतः पहला मापन मानव अंग (जैसे पैर या हाथ की लंबाई) पर आधारित रहा होगा। धीरे-धीरे नियत मानकों का विकास हुआ परन्तु अलग-अलग स्थानों और देशों में इनमें अन्तर था। सत्तरहवीं और अठारहवीं सदी में जैसे-जैसे विज्ञान अधिक मात्रात्मक हुआ, वैज्ञानिकों ने मानक मात्रकों की आवश्यकता अनुभव की। 1791 में **फ्रांसीसी विज्ञान अकादमी** की एक अध्ययन समिति ने *मीट्रिकी प्रणाली* विकसित की, जो विश्व भर के वैज्ञानिक समुदाय में लोकप्रिय हो गई। यह प्रणाली दशमलव प्रणाली पर आधारित थी और इसलिए इसे दस के गुणक के रूपमें प्रयुक्त किया जा सकता था। यह प्रणाली 1960 तक प्रचलित रही।

भार और मापों का सर्व-सम्मेलन *General Conference of Weights and Measures or* Conference Generale des Poids et Measures, CGPM, 1960 में आयोजित किया गया जिसने मात्रकों की **अंतर्राष्ट्रीय प्रणाली** (या SI, फांसीसी, ला सिस्तेम इन्तरनेशनले यूनित्स, पर आधारित) स्वीकृत की। इस प्रणाली में **सात SI आधार मात्रक** (तालिका 1.1) हैं। SI प्रणाली में, आधारभूत मात्रकों के साथ उपर्युक्त पूर्व लग्नों (तालिका 1.2) का उपयोग करते हुए *बृहद्* और *लघु* राशियाँ प्रदर्शित की जाती हैं।

मीटर (m) लंबाई का SI आधार मात्रक है। SI पूर्वलग्नों में से एक के साथ इसका संयोजन कर हम उचित आकार का मात्रक पा सकते हैं। उदाहरण स्वरूप, राष्ट्रीय राजमार्गों की दूरियाँ (दो स्थानों के माध्य की दूरी) किलोमीटर में दर्शाई जाती है। जहाँ 1 किलोमीटर (km) पूरे 1000m या 10^3 मीटर (m) है। परन्तु प्रयोगशाला में वस्तुओं को प्रायः मीटर के भाग अर्थात् सेंटीमीटर (cm) या मिलीमीटर (mm) में दर्शाया गया जाता है। *सेंटी* उपसर्ग का अर्थ 1/100 है, इसलिए सेंटीमीटर मीटर का 1/100 ($1cm = 1\times10^{-2}m$)

मापन के राष्ट्रीय मानक

जैसा कि ऊपर बताया जा चुका है, मात्रकों का चलन (परिशिष्ट 'क') एवं उनकी परिभाषाएं समय के साथ परिवर्तित होती रहती हैं। जब भी नए सिद्धान्तों को अपनाकर किसी विशेष मात्रक के मापन की यथार्थता में यथेष्ट वृद्धि की गई, मीटर संधि (1875 में हस्ताक्षरित) के सदस्य देश उस मात्रक की औपचारिक परिभाषा में परिवर्तन के लिए सहमत हो गए। भारत सहित प्रत्येक आधुनिक औद्योगीकृत देश में एक राष्ट्रीय मापन विज्ञान संस्थान (NMI - नैशनल मीट्रोलोजी इंस्टीट्यूट) है, जो मापन के मानकों की देखभाल करती है। यह जिम्मेवारी नई दिल्ली स्थित राष्ट्रीय भौतिक प्रयोगशाला (NPL - नैशनल फिज़िकल लैबोरेटोरी) को दी गई है। इस प्रयोगशाला में मापन के मात्रकों के आधार और व्युत्पन्न मात्रकों को प्राप्त करने के लिए प्रयोग निर्धारित किए जाते हैं और मापन के राष्ट्रीय मानकों की देखभाल की जाती है। निश्चित अवधि के बाद इन मानकों की विश्व की अन्य राष्ट्रीय मानकों के अंतर्राष्ट्रीय ब्यूरो (International Bureau of Standards) में प्रतिष्ठित मानकों के साथ तुलना की जाती है।

सारणी 1.1

SI आधार मात्रक (SI Base Units)

भौतिक राशि	मात्रक का नाम	संकेत
द्रव्यमान	किलोग्राम	kg
लंबाई	मीटर	m
समय	सेकंड	s
ताप	केल्विन	K
वैद्युत धारा	ऐम्पियर	A
ज्योति तीव्रता	कैंडेला	cd
पदार्थ का परिमाण	मोल	mol

सारणी 1.2 SI पूर्वलग्न

बहुगुणक	पूर्वलग्न	संकेत	बहुगुणक	पूर्वलग्न	संकेत
10^{24}	योटा	Y	10^{-1}	डेसी	d
10^{21}	जेटा	Z	10^{-2}	सेंटी	c
10^{18}	एक्सा	E	10^{-3}	मिली	m
10^{15}	पेटा	P	10^{-6}	माइक्रो	μ
10^{12}	टेरा	T	10^{-9}	नैनो	n
10^{9}	गीगा	G	10^{-12}	पिको	p
10^{6}	मेगा	M	10^{-15}	फेम्टो	f
10^{3}	किलो	k	10^{-18}	ऐटो	a
10^{2}	हेक्टो	h	10^{-21}	जेप्टो	z
10	डेका	da	10^{-24}	योक्टो	y

है। इससे भी लघु पैमाने पर विमाओं (Dimensions) को नैनोमीटर (nm), $1nm = 1\times10^{-9}m$, या पिकोमीटर (pm), $1pm=1\times10^{-12}m$ में मापा जाता है। दो परमाणुओं के बीच की दूरी को सामान्यतः पिकोमीटर में दर्शाया जाता है। किलोग्राम (kg) द्रव्यमान का SI आधार मात्रक है। पूर्वलग्न युक्त होने के कारण यह एक असामान्य आधार मात्रक है। मात्रा के अन्य SI मात्रकों के लिए, ग्राम (g) शब्द के साथ पूर्वलग्न जोड़े जाते हैं, जिससे मिलीग्राम ($mg = 10^{-3}g$) सदृश्य मात्रक प्राप्त होते हैं। सेकेंड समय का SI आधार मात्रक है। मिली, माइक्रो, नैनो और पिको जैसे पूर्वलग्न मात्रक के साथ संयुक्त कर हम अति द्रुत परिवर्तनों को दर्शा सकते हैं। उदाहरणस्वरूप, कुछ तीव्र रसायनिक अभिक्रियाएँ नैनो सेकेंड में सम्पन्न होती हैं जबकि कुछ अति तीव्र अभिक्रियाओं को पूर्ण होने में केवल फेम्टोसेकंड का समय लगता है। आधुनिक कंप्यूटर 10 अंकों वाली दो संख्याओं को जोड़ने में लगभग एक नैनो सेकंड का समय लेता है।

1.3.1 व्युत्पन्न मात्रक (Derived Units)

प्रयोगशाला में अनेक भौतिक राशियाँ मापी जाती हैं। इनके लिए प्रयुक्त होने वाले मात्रक SI आधार मात्रकों का उपयोग कर प्राप्त किए जाते हैं। यहाँ यह कहना उचित होगा कि हम मात्रकों के संकेतों को इस प्रकार गुणा या भाग करते हैं जैसे कि वे बीजगणितीय राशियाँ हों। उदाहरण के लिए, 10 g को 5 g से भाग देने पर परिणाम मात्रक विहीन विशुद्ध संख्या होगी, क्योंकि मात्रक (ग्राम) परस्पर कट जाते हैं।

$$\frac{10\cancel{g}}{5\cancel{g}} = \frac{10}{5} = 2$$

यदि हम 1.0 m, 2.0 m और 2.5 m विमाओं के बक्से का आयतन निकालना चाहें, तो हम लंबाई, चौड़ाई और ऊँचाई को गुणा कर आयतन निकालते हैं।

आयतन = $1.0m \times 2.0m \times 2.5m = 5.0m^3$

यह परिणाम $5.0 \times (1m^3)$ का संक्षिप्त रूप है। जहाँ m^3 आयतन का SI मात्रक है। इस प्रकार प्राप्त मात्रक **व्युत्पन्न मात्रक** कहलाते हैं। सामान्यतः हम द्रवों और गैसों का आयतन लीटर (L) में व्यक्त करते हैं, जहाँ 1L पूरे $1000cm^3$ या $1dm^3$ के बराबर है।

किसी पदार्थ का घनत्व निम्नलिखित प्रकार से दर्शाया जाता है :

$$\text{घनत्व} = \frac{\text{पदार्थ का द्रव्यमान}}{\text{पदार्थ का आयतन}}$$

द्रव्यमान के SI मात्रक को आयतन के SI मात्रक द्वारा विभाजित कर घनत्व का SI मात्रक प्राप्त किया जाता है :

$$\text{अर्थात्, घनत्व का मात्रक} = \frac{1kg}{1m^3} = 1kg\,m^{-3}$$

घनत्व **गहन गुणधर्म** (Intensive property) का उदाहरण है, एक ऐसा गुणधर्म जो पदार्थ के आमाप अर्थात् साइज़ (Size) पर निर्भर नहीं करता। इसके विपरीत वे गुण जो पदार्थ के आमाप पर निर्भर करते हैं; जैसे द्रव्यमान तथा आयतन, **विस्तीर्ण गुणधर्म** (Extensive property) कहलाते हैं।

कभी-कभी kg/m^3 अथवा $(kg\,m^{-3})$ मात्रक सुविधाजनक नहीं होता और हम ग्राम/सेंटीमीटर^3 या gcm^{-3} $(1gcm^{-3} = 10^3 kg\,m^{-3})$ का उपयोग करते हैं। आयतन और घनत्व की भांति अन्य राशियों के मात्रक भी आधार मात्रकों से प्राप्त किए जाते हैं। अतः **ऊर्जा, कार्य, ताप, विद्युती आवेश** आदि भौतिक राशियों के मात्रक SI आधार मात्रकों पर आधारित हैं परन्तु इनमें से कुछ मात्रकों के नाम संबंधित क्षेत्र में मार्गदर्शी काम करने वाले वैज्ञानिकों के नाम पर रखे गए हैं। उदाहरण स्वरूप, ऊर्जा के मात्रक 'जूल' का संकेत 'J' और विद्युती आवेश के मात्रक 'कूलॉम' का संकेत 'C' वैज्ञानिकों के नाम से संबंधित है। इस प्रकार वैज्ञानिकों के नाम से प्राप्त मात्रकों के संकेतों को सामान्यतः बड़े अक्षरों में लिखा जाता है जैसा कि उपर्युक्त उदाहरणों से स्पष्ट है। कुछ व्युत्पन्न मात्रक तालिका 1.3 में दिए गए हैं।

सारणी 1.3
व्युत्पन्न मात्रक

राशियाँ	राशि के मात्रक की परिभाषा	SI आधार मात्रकों के संकेत
क्षेत्रफल	लंबाई वर्ग	m^2
आयतन	लंबाई घन	m^3
घनत्व	प्रति इकाई आयतन द्रव्यमान	kg/m^3 अथवा $kg\,m^{-3}$
गति	प्रति इकाई समय में तय की गई दूरी	m/s या ms^{-1}
त्वरण	प्रति इकाई समय में परिवर्तित गति	m/s^2 या ms^{-2}
बल	द्रव्यमान और वस्तु के त्वरण का गुणनफल	$kg.m/s^2$ या $(kg\,ms^{-2})$ (न्यूटन, N)
दाब	प्रति इकाई क्षेत्रफल पर प्रयुक्त बल	$kg./(m.s^{-2})$ या $kg.m^{-1}s^{-2}$ (पास्कल, Pa)
ऊर्जा (कार्य, ऊष्मा)	बल और तय की गई दूरी का गुणनफल	$kg\,m^2/s^2$ या $kg\,m^2s^{-2}$ (जूल, J)
विद्युती आवेश	ऐम्पियर और सेकंड का गुणनफल	A s (कूलॉम, C)
विद्युती विभव	प्रति इकाई आवेश ऊर्जा	J/(A s) विभवांतर (वोल्ट, V)

संदर्भ मानक

किलोग्राम या मीटर सदृश मापन के मात्रक की परिभाषा निश्चित करने के पश्चात् वैज्ञानिकों ने संदर्भ मात्रकों की आवश्यकता अनुभव की ताकि सभी मापन-उपकरणों को मानकीकृत किया जा सके। **मीटर छड़ों** और विश्लेषीय तुलाओं जैसे सभी उपकरणों को उनके निर्माताओं द्वारा अंशांकित किया गया है, ताकि वे विश्वसनीय मापन दे सकें। परन्तु इनमें से प्रत्येक उपकरण को किसी संदर्भ के सापेक्ष मानकीकृत किया गया था। 1889 से द्रव्यमान का मानक किलोग्राम है जो फ्रांस के सेव्रेस में प्लेटिनम-इरिडियम (Pt-Ir) सिलिंडर के द्रव्यमान के रूप में परिभाषित किया गया है जो भार व मापन के अंतर्राष्ट्रीय ब्यूरो में एक हवा बंद डिब्बे में रखा हुआ है। इस मानक के लिए Pt-Ir की मिश्र धातु का चयन किया गया क्योंकि यह रासायनिक अभिक्रिया के प्रति अवरोधी है और अति दीर्घ काल तक इसके द्रव्यमान में कोई परिवर्तन नहीं आएगा।

वैज्ञानिक द्रव्यमान के नए मात्रक के लिए प्रयत्नशील हैं। इसके लिए आवोगाद्रो स्थिरांक का यथार्थ निर्धारण किया जा रहा है। इस नए मानक पर कार्य एक प्रतिदर्श की सुपरिभाषित द्रव्यमान में परमाणुओं की संख्या के यथार्थ मापन पर केंद्रित है। ऐसी एक पद्धति की यथार्थता 10^6 में एक अंश है, जिसमें अतिविशुद्ध सिलिकान के क्रिस्टल के परमाण्वीय घनत्व को एक्स-रे द्वारा मापा जाता है, पर इसे अभी तक मानक के रूप में स्वीकार नहीं किया गया है। और भी पद्धतियाँ हैं, परन्तु इनमें से कोई भी पद्धति अभी Pt - Ir छड़ के विकल्प के रूप में सक्षम नहीं है। ऐसी आशा की जा सकती है कि वर्तमान दशक में कोई समुचित वैकल्पिक मानक विकसित किया जा सकेगा।

आरंभ में $0°C$ (273 K) पर रखे एक Pt - Ir छड़ पर दो निश्चित चिह्नों के मध्य की लंबाई को मीटर परिभाषित किया गया था। 1960 में मीटर की लम्बाई को क्रिप्टॉन लेजर (Laser) से उत्सर्जित प्रकाश की तरंग-दैर्ध्य का 1.65076373×10^6 गुना माना गया। यद्यपि यह एक असुविधाजनक संख्या थी किन्तु यह मीटर की पूर्व सहमति लम्बाई को सही रूप में दर्शाई। 1983 में CGPM द्वारा मीटर पुनर्परिभाषित किया गया, जो कि निर्वात में प्रकाश द्वारा 1/299 792 458 सेकंड में तय की गई दूरी है। लंबाई और द्रव्यमान की भाँति अन्य भौतिक राशियों के लिए भी संदर्भ मानक है।

1.4 मापन और सार्थक अंक (Measurement and Significant Figures)

1.4.1 परिशुद्धता और यथार्थता (Precision and Accuracy) :

वैज्ञानिकों की उच्च्य विश्वसनीयता का एक मुख्य कारण उनके द्वारा परिणामों को ईमानदारी से यथार्थ रूप में प्रकाशित करना है। प्रत्येक मापन की विश्वसनीयता संबंधित उपकरण के मापन की सीमा और मापने वाले व्यक्ति की कुशलता पर निर्भर करती है। अतः यह आवश्यक है कि प्रत्येक मापन में अनिश्चितता की सीमा दर्शाई जाए। यह सामान्य अनुभव की बात है कि किसी विशिष्ट मापन को दोहराने पर प्रत्येक बार वही परिणाम प्राप्त नहीं होता क्योंकि प्रत्येक मापन प्रायोगिक त्रुटि पर निर्भर करता है। एक ही तकनीक से मापित विभिन्न परिणामों में थोड़ा अंतर संभव है। किसी राशि के समान मापनों से प्राप्त विभिन्न परिणामों में समरूपता को प्रकट करने के लिए परिशुद्धता शब्द का उपयोग किया जाता है।

यथार्थता परिशुद्धता से संबंधित एक शब्द है। **इसका तात्पर्य** किसी मापन द्वारा प्राप्त परिणाम का वास्तविक **मान सामीप्य** से है।

आइए, इसे हम एक उदाहरण की सहायता से समझें। तीन विद्यार्थियों को एक धातु के टुकड़े का द्रव्यमान ज्ञात करने के लिए कहा गया जिसका वास्तविक मान 0.520 g है। तालिका 1.4 में प्रत्येक विद्यार्थी द्वारा प्राप्त आंकड़े दिए गए हैं।

विद्यार्थी 'क' के आँकड़े न तो अति परिशुद्ध हैं और न ही यथार्थ। प्रत्येक मान अन्य मानों से काफी भिन्न है और औसत मान भी यथार्थ नहीं है। विद्यार्थी 'ख' द्वारा प्राप्त धातु के द्रव्यमान का मान अधिक परिशुद्ध है क्योंकि विभिन्न मानों में बहुत कम अन्तर है परन्तु औसत द्रव्यमान अभी भी यथार्थ नहीं है। इसके विपरीत विद्यार्थी 'ग' द्वारा प्राप्त आँकड़े परिशुद्ध भी हैं और यथार्थ भी।

सारणी 1.4 परिशुद्धता और यथार्थता को स्पष्ट करने हेतु आंकड़े

[illegible]	[illegible] (g)			[illegible] (g)
	(1)	(2)	(3)	
क	0.521	0.515	0.509	0.515
ख	0.516	0.515	0.514	0.515
ग	0.521	0.520	0.520	0.520

1.4.2 वैज्ञानिक (चरघातांकी/एक्सपोनेन्टी) संकेतन (Scientific/Exponential Notation):

रसायन विज्ञान में बहुत बड़ी और बहुत छोटी संख्याएं सामान्यतः प्रयुक्त होती हैं। साधारण रूप से ऐसी संख्याओं को लिखना (जैसे आवोगाद्रो नियतांक : 602, 213, 700, 000, 000, 000, 000, 000) जटिल भी है और इसके लिखने में त्रुटि होने की संभावना भी रहती है। सुविधा और यथार्थता हेतु अधिक सुविधाजनक पद्धति की आवश्यकता है। **वैज्ञानिक संकेतन** एक ऐसी ही पद्धति है। **वैज्ञानिक संकेतन** में कितनी भी बड़ी या छोटी संख्याओं को 1,000.............और 9.999................ के बीच किसी संख्या को 10 के उचित घात से गुणा या भाग कर दर्शाया जाता है।

उदाहरण के लिए –

$138.42 = 1.3842 \times 10 \times 10 = 1.3842 \times 10^2$

यहाँ 2, 10 का घात या चरघातांक है।

सामान्यतः वैज्ञानिक संकेतन में संख्या को इस रूप में दर्शाते हैं : $N \times 10^n$

जहाँ N, 1.000.............और 9.999........... के मध्य की संख्या है जो अंक पद कहलाती है और n चरघातांक है (यह आवश्यक नहीं है कि चरघातांक एक ही अंक है) 1.000........ से छोटी किसी संख्या को वैज्ञानिक संकेतन के अनुसार प्रदर्शित करने के लिए 1.000........ और 9.999........ के मध्य की उचित संख्या को 10 से उचित बार भाग दिया जाता है।

उदाहरणस्वरूप :

$$0.00013842 = \frac{1.3842}{10 \times 10 \times 10 \times 10} = 1.3842 \times 10^{-4}$$

9.999............से बड़ी किसी संख्या को वैज्ञानिक संकेतन में परिवर्तन करने के लिए दशमलव बिंदु को तब तक बाईं ओर हटाया जाता है, जब तक दशमल बिंदु के पहले एक अशून्य अंक रह जाए। दशमलव बिन्दु को x स्थान बाईं ओर हटाने पर चरघातांक, $n = x$ । अतः 138.42 को वैज्ञानिक संकेतन में परिवर्तित करने के लिए दशमलव बिन्दु को दो स्थान बाईं ओर हटाया जाता है। इसलिए चरघातांक $n = 2$, जिसे निम्नलिखित रूप में दर्शाया जा सकता है :

$$138.42 = 1.3842 \times 10^2$$

दूसरी ओर, 1.000.........से छोटी किसी संख्या को वैज्ञानिक संकेतन में परिवर्तित करने के लिए, दशमलव बिंदु को दाईं ओर तब तक हटाया जाता है जब तक कि दशमलव बिंदु के पहले एक मात्र एक अशून्य अंक रह जाए। यदि दशमलव बिन्दु y स्थान दाईं ओर हटाया जाता है, तो चरघातांक $n = -y$

उदाहरणस्वरूप, यदि 0.00013842 को वैज्ञानिक संकेतन के रूप में लिखना है, तो दशमलव बिंदु को दाईं ओर चार स्थान तक हटाया जाता है,

अतः चरघातांक $n = -4$, जैसा नीचे दर्शाया गया है:

$$0.00013842 = 1.3842 \times 10^{-4}$$

वैज्ञानिक संकेतन में संख्याओं को जोड़ने अथवा घटाने के समय दोनों संख्याओं में 10 का चरघातांक समान होना आवश्यक हैं। उदाहरणस्वरूप, यदि हमें 6.243×10^4 और 1.203×10^3 का योग करना है तो यह हम 1.243×10^3 को 0.1203×10^4 में परिवर्तित करने के पश्चात् ही कर सकते हैं।

अत : $6.234 \times 10^4 + 0.1203 \times 10^4 =$

$$(6.234 + 0.1203) \times 10^4 = 6.3543 \times 10^4$$

वैज्ञानिक संकेतन के अनुसार दो संख्याओं को गुणा करने के लिए हम निम्न संबंध का उपयोग करते हैं :

$$(10)^x \ (10)^y = 10^{(x+y)}$$

उदहारणस्वरूप

$$(3.025 \times 10^3)\ (6.217 \times 10^{-6}) = 18.81 \times 10^{3-6}$$
$$= 18.81 \times 10^{-3} = 1.8881 \times 10^{-2}$$

इसी प्रकार दो संख्याओं को भाग करने के लिए हम निम्न संबंध का उपयोग करते हैं :

$$\frac{10^x}{10^y} = 10^{(x-y)}$$

उदाहरणस्वरूप

$$\frac{3.81 \times 10^{12}}{6.22 \times 10^{23}} = \frac{3.81}{6.22} \times 10^{12-23} = 0.613 \times 10^{-11} = 6.13 \times 10^{-12}$$

1.4.3 सार्थक अंक (Significant Figures) :

प्रयोगशाला में हमें विश्वसनीय परिणाम प्राप्त करने के बारे में सोचना पड़ता है। प्राप्त आँकड़ों में से कुछ, दूसरों की अपेक्षा, अधिक परिशुद्ध होते हैं। यह सामान्य ज्ञान की बात है कि गणना की गई किसी राशि का मान सूचना के न्यूनतम परिशुद्ध अंश से अधिक परिशुद्ध ज्ञात नहीं किया जा सकता। यहीं पर सार्थक अंक का सिद्धांत उपयोगी होता है। वास्तव में प्रत्येक मापन से (10 बीकर, 13 परखनलियों सदृश्य गिनती के अतिरिक्त) अयथार्थ संख्या प्राप्त होती है क्योंकि प्रत्येक मापन में कुछ सीमा तक अनिश्चितता अन्तर्निहित होती है। उदाहरण के लिए, दो शहरों के मध्य की दूरी किलोमीटर में विशेष संख्या द्वारा प्रदर्शित की जाती है। एक अन्य उदहारण में एक धातु के टुकड़े के द्रव्यमान

का मान प्लेटफार्म तुला की अपेक्षा वैश्लेषिक तुला द्वारा अधिक परिशुद्धता तक मापा जा सकता है। (तालिका-1.5)

सारणी 1.5

	[illegible]	[illegible]
मापित राशि	10.3g	**10.3106g**
अनिश्चितता	±0.1g	**±0.0001g**
द्रव्यमान	10.3± 0.1g	**10.3106±0.0001g**
परिशुद्धता	निम्न	**उच्च**

यहाँ हमने द्रव्यमान को 10.3±0.1g अथवा 10.3106±0.0001g के रूप में प्रदर्शित किया है और सामान्यतः इस संकेतन को अपनाया जाना चाहिए। यद्यपि यह कुछ जटिल है। इसलिए वैज्ञानिकों ने एक वैकल्पिक तरीका अपनाया है कि कोई संख्या लिखते समय, आखिरी अंक के पहले के सभी अंक निश्चितता सहित ज्ञात होते हैं और दर्शाए गए अन्तिम अंक में एक इकाई की अनिश्चितता होती है। अतः संख्या 10.3, 10.2 और 10.4 के मध्यकी है जबकि संख्या 10.3106, 10.3105 और 10.3107 के मध्यकी है। यह कहा जाता है कि संख्या 10.3 के तीन सार्थक अंक हैं जबकि 10.3106 में छः सार्थक अंक हैं। इस प्रकार किसी मापन की परिशुद्धता का संकेत उसे लिखने में सार्थक अंकों की संख्या से होता है। **शुद्ध रूप से प्राप्त परिणाम में कुल अंकों की संख्या को सार्थक अंक कहा जाता है।** दूसरे शब्दों में मापित या परिगणित राशि में अर्थपूर्ण अंकों की संख्या ही सार्थक अंक है। जैसा कि पहले वर्णन किया जा चुका है कि मापन की परिशुद्धता मापक उपकरण की सीमाओं और इसके उपयोग की कुशलता पर निर्भर करती है। सार्थक अंक में निश्चितता पूर्वक ज्ञात सभी अंक के अलावा एक अंक और होता है, जो अनुमानित होता है या जिसमें अनिश्चितता होती है। इसलिए जैसा पहले कहा गया है, प्रयोगशाला में किसी निष्कर्ष को बतलाते हुए सूचनांश की न्यूनतम परिशुद्धता से अधिक परिशुद्धता का उपयोग नहीं करना चाहिए। किसी अंकित परिणाम में सार्थक अंकों की संख्या जितनी अधिक होगी अनिश्चितता उतनी ही कम होगी (और परिशुद्धता उतनी ही अधिक)।

1.007, 12.012 और 10.070 सदृश्य संख्याओं में सार्थक अंकों की संख्या ज्ञात करना कठिन नहीं है। ये क्रमशः 4,5 और 5 है परन्तु 20,000 और 0.00002 जैसी संख्याओं के लिए क्या कहा जाए? यहाँ पर यह बहुत रोचक बात है कि 0.00002 के लिए सार्थक अंक 'एक' है। 2 के पहले आए चार शून्य केवल दशमलव बिन्दु की स्थिति स्पष्ट करने मात्र के लिए लिखे गए हैं। इसके विपरीत एक और संख्या 0.000020 में दो सार्थक अंक हैं। क्योंकि इस संख्या में अन्तिम शून्य मापित राशि का भाग है। मापन से प्राप्त शून्य, सार्थक होते हैं। उदाहरणतः 106.540 में 6 सार्थक अंक हैं, 0.0005030 में 4 सार्थक अंक हैं और 6.02×10^{23} में 3 सार्थक अंक हैं।

1.4.4 सार्थक अंक ज्ञात करने हेतु दिशानिर्देश

नियम 1 : किसी परिणाम के सार्थक अंकों की संख्या ज्ञात करने के लिए शून्य के अतिरिक्त पहले अंक से शुरू कर संख्या को बाएं से दाएं पढ़ें। निम्नलिखित उदाहरणों से इस प्रक्रिया को स्पष्ट किया गया है :

उदाहरण	सार्थक अंकों की संख्या
1.23g	तीन
0.00134g	तीनः 1 के बाईं ओर का शून्य दशमलव बिन्दु की स्थिति मात्र बतलाता है। भ्रम से बचने के लिए इस तरह की संख्या को वैज्ञानिक संकेत में लिखें : $0.00134g = 1.34\times10^{-3}g$
3.0 और 0.030g	दो, इन दोनों संख्याओं में दो सार्थक अंक हैं। जब कोई संख्या 1 से बड़ी हो तो दशमलव बिन्दु के दाईं ओर के सभी शून्य सार्थक होते हैं। 1 से कम किसी संख्या के लिए पहले सार्थक अंक के दाईं ओर के शून्य ही सार्थक होते हैं।
100g	दशमलव बिंदु रहित संख्याओं में, पीछे आने वाले शून्य सार्थक हो भी सकते हैं तथा नहीं भी। यदि केवल अन्तिम अंक अनिश्चित है तो 3 सार्थक अंक हैं। इसलिए यह सुझाव दिया जाता है कि संख्या को वैज्ञानिक संकेतन के रूप में (1.00×10^2) लिखा जाए। दूसरे शब्दों में, इसी भ्रम को दूर करने के लिए संख्या को दशमलव बिंदु सहित लिखा जा सकता है (100.)। इस पुस्तक में यही पद्धति सामान्यतः अपनाई जाएगी और 1×10^2 में एक ही सार्थक अंक माना जाएगा। अतः यह देखा जा सकता है कि वैज्ञानिक संकेतन में लिखी गई संख्या के सभी अंक सार्थक होते हैं।
π = 3.1415926	आठ, π का मान कई सार्थक अंकों तक ज्ञात है : अपनी गणना के लिए उचित अंकों की संख्या का चयन किया जा सकता है।

नियम 2 : जोड़ने अथवा घटाने के फलस्वरूप उत्तर में दशमलव स्थानों की संख्या वहीं होनी चाहिए जो न्यूनतम दशमलव स्थान युक्त संख्या में होती है। उदाहरणस्वरूप

0.13	2 सार्थक अंक	2 दशमलव स्थान
1.5	2 सार्थक अंक	1 दशमलव स्थान
20.911	5 सार्थक अंक	3 दशमलव स्थान
22.541		

क्योंकि जोड़ में आए पद 1.5 में एकमात्र एक ही दशमलव स्थान है, इसलिए सही उत्तर 22.541 न होकर 22.5 होगा।

नियम 3 : गुणा और भाग की स्थिति में, उत्तर में सार्थक अंकों की संख्या उतनी ही होनी चाहिए जितनी कि न्यूनतम सार्थक अंक वाली संख्या में होती है

उदाहरण : $\frac{0.01208}{0.0236} = 0.512$ या चरघातांकी संकेतन 5.12×10^{-1} में। संख्या 0.0236 में केवल तीन सार्थक अंक हैं जैसा कि पहले कहा गया है, उत्तर में भी तीन सार्थक अंकों तक सीमित होना चाहिए।

इसी प्रकार $152.06 \times 0.24 = 36.4944$ को 36 लिखा जाएगा क्योंकि 0.24 में केवल दो सार्थक अंक हैं।

नियम 4 : किसी संख्या का *निकटतन (rounded off)* करते समय सार्थक अंकों की संख्या कम कर दी जाती है तथा संख्या के आखिरी अंक को उसी दशा में 1 से बढ़कर रखा जाता है, जब उसके बाद आने वाला अंक ≥ 5 हो। अगर बाद वाला अंक ≤ 4 हो, तो उसे वैसे ही रख दिया जाता है। उदाहरण के लिए : 12.696, 18.35 और 13.93 को तीन सार्थक अंकों तक निकटित किया जाए तो उन्हें क्रमशः 12.7, 18.4 और 13.9 लिखा जाएगा।

प्रश्नों को हल करते समय गणना में सभी सार्थक अंकों को शामिल किया जाना चाहिए और केवल अंतिम परिणाम में ही सार्थक अंकों तक निकटित किया जाना चाहिए।

1.5 मात्रक और विमीय विश्लेषण (Units and Dimensional Analysis)

1.5.1 मात्रकों का रूपांतरण

इस पुस्तक में हम अधिकतर SI मात्रकों का उपयोग करेंगे यदि सभी भौतिक राशियों के लिए हम SI आधार या व्युत्पन्न मात्रकों का उपयोग करें तो परिणामतः प्राप्त अंतिम भौतिक राशि हमेशा उचित SI मात्रकों में ही होगी। SI मात्रकों की यह *एकरूपता (coherence)* अत्यधिक उपयोगी है। परन्तु कभी-कभी हमें मात्रकों की एक पद्धति को दूसरी पद्धति में रूपांतरित करना पड़ता है, जो SI मात्रक हो भी सकते हैं और नहीं भी हो सकते। उदाहरण के लिए, मीलों में लिखी गई दूरी, एंगस्ट्राम (Å) में आबंध दूरी और पाउंड में लिखा गया भार गैर SI मात्रक के उदाहरण हैं और इनके रूपांतरण की एक सुविधाजनक पद्धति **इकाई गुणक पद्धति** (unit factor method) है। इस पद्धति के उपयोग के लिए हम प्रत्येक संख्या के साथ मात्रक लिखते हैं और पूरी गणना के दौरान मात्रकों को साथ रखते हैं, जैसे कि वे बीजगणितीय राशियाँ हों। समय के मात्रकों (मिनट व सेकंड) के अंतर्रूपांतरण के लिए हमें मूल संबंध ज्ञात है (1min=60s) जिसे इस तरह लिखा जा सकता है :

$$1 = \frac{60\,\text{s}}{1\,\text{min}} \quad \text{या} \quad 1 = \frac{1\,\text{min}}{60\,\text{s}}$$

इन समानताओं को इकाई रूपांतरण गुणक या रूपांतरण गुणक या केवल मात्रक गुणक कहते हैं क्योंकि इन गुणकों से गुणा करने का कुल प्रभाव 1 से गुणा करना है। इसलिए मूल राशि को इस गुणक द्वारा गुणा करने से उस राशि का मान नहीं बदलता, केवल इसके सांख्यिक मान और मात्रक बदल जाते हैं। उदाहरण के लिए, 5.0 मिनट में सेकंडों की संख्या जानने के लिए हम लिखते हैं

$$5.0 \text{ मिनट} = 5.0 \cancel{\text{मिनट}} \times \frac{60\,\text{s}}{1\cancel{\text{मिनट}}} = 300\,\text{s}$$

हम 'मिनट' मात्रक को काट देते हैं और तब वही राशि परिणाम सेकंडों में व्यक्त होती है। यह ध्यान देने योग्य है कि 5 मिनट या 300 सेकंडों में व्यक्त समय का परिमाण एक ही होता है। इसी प्रकार, ऐंग्स्ट्रॉम और पिकोमीटर को भी निम्न समीकरणों का उपयोग कर परस्पर रूपांतरित किया जा सकता है। हमें ज्ञात है, $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$

$$\text{या इकाई गुणक, } 1 = \frac{10^{-10}\,\text{m}}{1\,\text{Å}}$$

मान लीजिए कि हमें 0.74 Å को पिकोमीटर में रूपांतरित करना है। इसलिए

$$0.74\text{Å} = 0.74\cancel{\text{Å}}\left[\frac{10^{-10}\,\text{m}}{1\cancel{\text{Å}}}\right] = 0.74 \times 10^{-10}\,\text{m}$$

इसके अलावा, $1\text{pm} = 10^{-12}\text{m}$ या $1 = \dfrac{1\text{pm}}{10^{-12}\text{m}}$

इसलिए $0.74 \times 10^{-10}\text{m}$

$= 0.74 \times 10^{-10}\cancel{\text{m}} \times \dfrac{1\text{pm}}{10^{-12}\cancel{\text{m}}} = 7.4 \times 10\ \text{pm}$

हम इस रूपांतरण को दो लगातार इकाई गुणकों से गुणा कर एक ही बार में निम्न दर्शाए तरीके से लिख सकते हैं–

$$0.74\text{Å} = 0.74\cancel{\text{Å}} \left(\frac{10^{-10}\cancel{\text{m}}}{1\cancel{\text{Å}}}\right)\left(\frac{1\text{pm}}{10^{-12}\cancel{\text{m}}}\right) = 74\text{pm}$$

एक अन्य रोचक उदाहरण लीटर वायुमंडल का दो क्रमिक इकाई गुणकों द्वारा गुणा कर जूल (ऊर्जा का SI मात्रक) में रूपांतरण है। अतः

$$1\,\text{L atm} \times \left(\frac{10^{-3}\text{m}^3}{1\text{L}}\right) \times \frac{101{,}325\ \text{Pa}}{1\ \text{atm}} = 101.325\ \text{Pa m}^3$$

क्योंकि हमें यह ज्ञात है कि $\text{Pa} = \dfrac{\text{N}}{\text{m}^2}$, अतः उपरोक्त को नीचे दिए गए रूप में भी लिखा जा सकता है :

$$101.325\ \text{Pa m}^3 = 101.325\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\ \text{m}^3$$

$$= 101.325\ \text{Nm} = 101.325\ \text{J}$$

इसलिए $1\ \text{L atm} = 101.325\ \text{J}$

1.5.2 विमीय विश्लेषण द्वारा प्रश्न हल करना :

विमीय विश्लेषण सांख्यिक प्रश्नों को हल करने की एक क्रमबद्ध विधि है। प्रत्येक भौतिक राशि उपयुक्त मात्रकों सहित दर्शाई जानी चहिए और किसी भी गणना में इनका सही लेखा-जोखा रखने पर अन्तिम परिणाम उपयुक्त मात्रकों सहित संख्या के रूप में प्राप्त होता है। प्रश्न को गलत ढंग से हल करने की दशा में अन्तिम राशि सही मात्रकों सहित प्राप्त नहीं होगी और हमें तुरंत पता चल जाता है कि हमसे कोई त्रुटि हो गई है। यह एक उपयोगी पद्धति है जिसे निम्न उदाहरण द्वारा स्पष्ट किया गया है।

उदाहरण 1.1 :
यदि मर्करी का घनत्व 13.6gcm^{-3} है तो 1 लीटर मर्करी का द्रव्यमान ग्राम और किलोग्राम में कितना होगा?

हल

हमें यह संबंध ज्ञात है कि $1\text{L} = 1000\text{cm}^3$ और यह भी कि

$$\text{घनत्व} = \frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{आयतन}}$$

अतः द्रव्यमान = (आयतन) (घनत्व)

इसलिए, 1L मर्करी का द्रव्यमान = $(1\text{L})\ (13.6\text{g cm}^{-3})$

या $(1\text{L}) \left(\dfrac{1000\text{cm}^3}{1\text{L}}\right) (13.6\text{gcm}^{-3})$

$= (1000\text{cm}^3)\ (13.6\text{g cm}^{-3}) = 1.36 \times 10^4\text{g}$

किलोग्राम में द्रव्यमान की गणना इस तरह की जा सकती है :

$$1.36 \times 10^4\text{g} = (1.36 \times 10^4\cancel{\text{g}}) \left(\frac{1\text{kg}}{1000\cancel{\text{g}}}\right) = 13.6\ \text{kg}$$

(स्मरण रहे, $\dfrac{1000\text{cm}^3}{1\text{L}}$ और $\dfrac{1\text{kg}}{1000\text{g}}$ इकाई गुणक हैं जिनसे गुणा करने पर हमें उचित मात्रकों के साथ उत्तर मिलेगा आपने इन रूपांतरण गुणकों के बारे में पहले ही सीखा है।

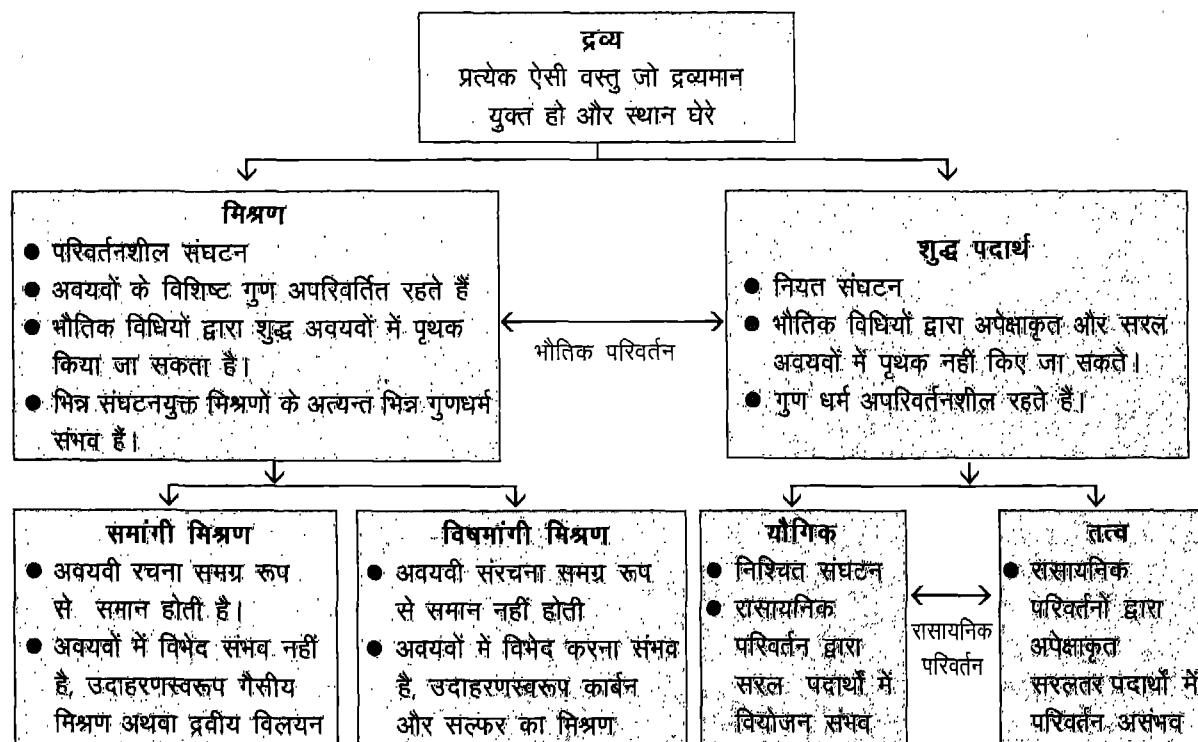
1.6 द्रव्य (Matter)

माध्यमिक कक्षाओं के अध्ययन से आप को यह ज्ञात है कि कोई भी वस्तु, जिसमें द्रव्यमान हो और जो स्थान घेरती है, द्रव्य कहलाती है। आपके चारों ओर सभी चीजें जैसे – जल, वायु, पुस्तक, मेज आदि द्रव्य हैं। रसायन विज्ञान में एक अन्य प्रायः प्रयुक्त होने वाला शब्द 'सामग्री' है परन्तु इस शब्द का सीमित अर्थ है जो द्रव्य के विशिष्ट उपयोगों के साथ संबंधित हैं। उदाहरण के लिए, सीमेंट, कांच, लकड़ी, कागज आदि भी द्रव्य हैं परन्तु उन्हें उनके विशिष्ट उपयोग के आधार पर 'सामग्री' भी कहा जाता है। ठोस, द्रव और गैसीय अवस्थाएं समुच्चयन (aggregation) की तीन अवस्थाएं होती हैं और द्रव्य के भौतिक वर्गीकरण का आधार हैं। अति उच्च ताप पर गैसीय आयन एवं मुक्त इलैक्ट्रानयुक्त द्रव्य की गैसीय अवस्था **प्लाज़्मा अवस्था** कहलाती है। द्रव्य का केवल समुच्चयन की अवस्थाओं के रूप में विवरण पर्याप्त नहीं है और द्रव्य के अधिक उपयोगी वर्गीकरण के लिए अन्य गुणधर्मों की ओर ध्यान देना भी

आवश्यक है। माध्यमिक स्तर पर आपने ऐसी एक उपयोगी विधि का अध्ययन किया है, जिसमें द्रव्य को तत्व, यौगिक और मिश्रण में वर्गीकृत किया गया है। चित्र 1.1 में इनकी *कुछ विशिष्टताएं प्रदर्शित हैं। आइए देखें कि इस आधार* पर रसायन विज्ञान का अध्ययन किस प्रकार सरल हो जाता है।

किसी तत्व में केवल एक ही प्रकार के परमाणु होते हैं। अणु, द्रव्य की विशिष्ट इकाई है जिनमें एक ही तत्व या भिन्न तत्वों के दो या अधिक परमाणु एक निश्चित अनुपात में संयोजित होते हैं। तत्व एकल, द्वि अथवा बहुपरमाण्वीय अणुओं द्वारा निर्मित होते हैं अथवा वे विस्तृत संरचनायुक्त होते हैं परन्तु दोनों ही अवस्थाओं में परमाणु एक ही प्रकार के होते हैं। दूसरी ओर यौगिक ऐसे अणुओं द्वारा निर्मित होते हैं जिनमें भिन्न प्रकार के परमाणु निश्चित अनुपात में संयोजित होते हैं (शर्करा, लवण, जल इसके उदाहरण हैं)। यौगिक मिश्रण से पूर्णतः भिन्न होता है। यौगिक में तत्व अपनी स्वयं की रासायनिक विशिष्टता खो देते हैं। कक्ष ताप पर गैस अवस्था में पाए जाने वाले हाइड्रोजन और आक्सीजन संयुक्त होकर जल बनाते हैं। जो कक्ष ताप पर द्रव है जिसके गुणधर्म अपने अवयवों के गुणधर्मों से पूर्णतः भिन्न हैं। मिश्रण में प्रत्येक अवयव के अपने विशिष्ट गुणधर्म विद्यमान रहते हैं। उदाहरणस्वरूप, जलीय विलयन में भी शर्करा अपनी विशिष्ट मिठास बनाए रखता है। काफ़ी अंश तक मिश्रण उसमें उपस्थित पदार्थों के गुणधर्मों को सम्मिलित रूप में प्रदर्शित करता है।

मिश्रण समांगी या विषमांगी हो सकता है। समांगी मिश्रण में एक समान ही संघटन होता है। यदि आप जल के ग्लास में शर्करा को हिलाएं तो शर्करा के अणु समान रूप से वितरित हो जाते हैं जिसके फलस्वरूप समांगी मिश्रण प्राप्त होता है। यह समांगी मिश्रण का उदाहरण है। मिश्रण में दो या अधिक अवयव हो सकते हैं। इसके विपरीत रेत व नमक के कणों का मिश्रण विषमांगी है क्योंकि मिश्रण में हर अवयव के कण पृथक रहते हैं और उन्हें सूक्ष्मदर्शी द्वारा पृथक-पृथक देखा जा सकता है।

(आइए देखें कि इस आधार पर रसायन विज्ञान का अध्ययन किस प्रकार सरल हो जाता है।)

चित्र 1.1 द्रव्य का वर्गीकरण

1.7 मोल की संकल्पना (The Mole Concept)

हमें ज्ञात है कि किसी तत्व के परमाणुओं या अणुओं की निश्चित संख्या दूसरे तत्व के परमाणुओं या अणुओं की निश्चित संख्या के साथ संयोग कर एक नया यौगिक निर्मित करती है। रसायन विज्ञान के परिमाणात्मक स्वरूप को देखते हुए किसी विशेष अभिक्रिया में प्रयुक्त परमाणुओं या अणुओं की संख्या के बारे में जानना वांछनीय है। इसका अर्थ यह है कि इन कणों को गिनने की कोई पद्धति होनी चाहिए चाहे ये कण कितने भी छोटे क्यों न हों। इसके लिए द्रव्य की विशिष्ट संख्या युक्त मात्रक आवश्यक है। इसके फलस्वरूप ही रासायनिक गणना मात्रक के रूप में मोल अवधारणा विकसित हुई।

> विल्हेल्म ओस्टवाल्ड ने 1896 में 'मोल' शब्द का सबसे पहले उपयोग किया। जिन्होंने 'ढेर' अर्थ के लैटिन शब्द 'मोलस' से इसे लिया। वास्तव में पदार्थ परमाणुओं और अणुओं का ढेर ही है। 1967 में 'मोल' मात्रक का उपयोग किसी प्रतिदर्श में उपस्थित परमाणुओं अथवा अणुओं के विशाल 'ढेर' वाली विशाल संख्या को व्यक्त करने की एक सरल पद्धति के रूप में स्वीकृत किया गया।

SI मात्रकों में मोल को 'mol' संकेत से दर्शाया जाता है (खंड 1.3) जिसकी परिभाषा नीचे दी गई है :

कार्बन-12 समस्थानिक के यथार्थ 0.012kg (या 12g) में जितने परमाणु हैं, उतने ही कणों (परमाणु, अणु या अन्य कण) वाले पदार्थ के परिमाण को मोल कहते हैं।

सरल शब्दों में हम कह सकते हैं कि **'मोल कार्बन-12 के यथार्थ 12 g में परमाणुओं की संख्या है।'**

यह ध्यान देने योग्य है कि किसी पदार्थ के मोल में कणों की संख्या सदैव समान होती है चाहे वह पदार्थ कोई भी क्यों न हो। अब प्रश्न यह उठता है कि कितने कण? **मास स्पेक्ट्रोमीटर** का उपयोग कर वैज्ञानिकों ने ज्ञात किया है कि ^{12}C के एक परमाणु का द्रव्यमान 1.992648×10^{-23} g होता है। यह जानते हुए कि कार्बन के एक मोल का द्रव्यमान 12 g है, अतः इसमें उपस्थित परमाणुओं की संख्या निम्नलिखित प्रकार से ज्ञात की जा सकती है :

$$\frac{12 g/\text{मोल}\ ^{12}C}{1.992648\times10^{-23} g/\ ^{12}C\ \text{परमाणु}}$$

$$=6.022137\times10^{23}\ \text{परमाणु}/\ \text{मोल}$$

सरल शब्दों में हम कह सकते हैं कि किसी पदार्थ के एक मोल में कणों (परमाणु, अणु अथवा आयनों आदि) की संख्या 6.02213×10^{23} होती है।

मोल में कणों की संख्या का महत्व इतना अधिक है कि इसका अपना नाम और संकेत होना आवश्यक है। इसे *'आवोगाद्रो नियतांक'* कहा जाता है और इसका संकेत N_A है। यह नाम उन्नीसवीं सदी के इतालवी वैज्ञानिक आमेदेओ आवोगाद्रो के सम्मान में दिया गया है। यद्यपि इस राशि का मान सात सार्थक अंकों तक ज्ञात है परन्तु अधिकांश गणनाओं में N_A का मान 6.022×10^{23} कण/मोल प्रयुक्त किया जाता है। पदार्थ के द्रव्यमान को प्रदर्शित करने के लिए मोल एक सरल मात्रक है जिस प्रकार अंडों और केलों को दर्जनों और कागज को रीम में गिना जाता है, उसी प्रकार रसायनविदों के लिए पदार्थ (तत्व या यौगिक) के 6.022×10^{23} कणों को गिनने का मात्रक मोल है।

हाइड्रोजन के 1 मोल में 6.022×10^{23} अणु होते हैं, सोडियम के 1 मोल में 6.022×10^{23} परमाणु होते हैं और ऐथिल एल्कोहल (C_2H_5OH) के 1 मोल में ऐथिल एल्कोहल के 6.022×10^{23} अणु होते हैं। हमने अभी देखा कि कार्बन-12 के 6.022×10^{23} परमाणुओं का भार 12g होता है, इसी प्रकार H_2 के एक मोल, सोडियम के एक मोल और एथिल अल्कोहल के 1 मोल का द्रव्यमान क्रमशः 2.0g, 23.0g, और 46.0g है। कणों (परमाणु, अणु, आयन आदि) की संख्या और उनकी मात्राओं में यह संबंध बड़ा सार्थक सिद्ध हुआ है। इस सिद्धान्त की सहायता से तौलकर किसी पदार्थ के निश्चित द्रव्यमान में परमाणुओं और अणुओं की संख्या ज्ञात कर सकते हैं। किसी अभिक्रिया में हमें इन कणों (परमाणुओं, अणुओं व आयनों) की निश्चित अनुपात में आवश्यकता होती है। कणों की संख्याओं और द्रव्यमान के मध्य इस संबंध का उपयोग हम अभिक्रियाओं की स्टाकियोमिट्री निर्धारित करने के लिए करते हैं। (खंड 1.12 तथा 1.13)।

एक मोल में कणों की विशाल संख्या होती है। स्पष्टतः आकार या मात्रा में अणुओं और परमाणुओं से अधिक बड़ी चीजों की गिनती के लिए मोल उपयोगी माप नहीं है। मोल एक SI मात्रक है अतः इसे पूर्वलग्नसहित भी प्रयुक्त किया जा सकता है। उदाहरणतः 1 mmol, 1 µmol और 1 nmol क्रमशः 10^{-3}mol, 10^{-6}mol और 10^{-9}mol होंगे। हम कणों की संख्या को मोल में तथा मोल को कणों की संख्या में परिवर्तित करने के लिए आवोगाद्रो नियतांक का उपयोग करते हैं। मान लीजिए कि विटामिन C के एक

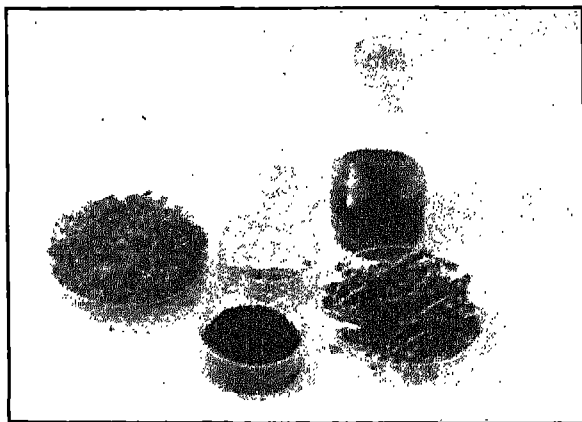
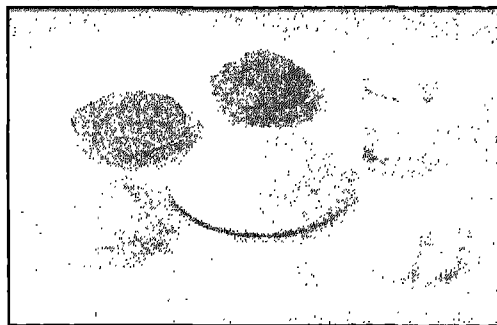
प्रतिदर्श में 1.29×10^{24} हाइड्रोजन परमाणु हैं, तो इसे हाइड्रोजन परमाणुओं के मोल संख्या के रूप में इस तरह व्यक्त किया जाता है :

$$\text{H परमाणुओं की मोल संख्या} = \frac{\text{H परमाणुओं की संख्या}}{N_A}$$

$$\frac{1.29 \times 10^{24} \text{ परमाणु}}{6.022 \times 10^{23} \text{ परमाणु प्रति मोल}} = 2.14 \text{ मोल}$$

$(N_A = 6.022 \times 10^{23}$ परमाणु/मोल)

अतः यहाँ हाइड्रोजन परमाणुओं की वास्तविक संख्या 1.29×10^{24} की अपेक्षा यह कहना अधिक सरल है कि 2.14 mol हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित हैं।

स्पष्ट है कि अमोनिया (NH_3) के एक मोल अणुओं में एक मोल नाइट्रोजन परमाणु और तीन मोल हाइड्रोजन परमाणु होते हैं। इसी प्रकार ग्लुकोज ($C_6H_{12}O_6$) के एक मोल अणु में कार्बन परमाणु के छः मोल, हाइड्रोजन परमाणु के बारह मोल और आक्सीजन परमाणु के छः मोल होंगे। यह पहले ही बताया जा चुका है कि भिन्न–भिन्न वस्तुओं के 1 मोल का द्रव्यमान भिन्न होता है। चित्र 1.2a और 1.2b में कुछ तत्वों और कुछ यौगिकों के लिए यह चित्रों द्वारा दर्शाया गया है।

चित्र 1.2(a) प्रत्येक नमूने में तत्व के परमाणुओं का 1 मोल उपस्थित है। प्रत्येक तत्व के 1 मोल का द्रव्यमान उसके नाम के पश्चात् कोष्ठक में दिया गया है। बाएं से घड़ी की सूई के अनुसार : कापर (63.5g), सल्फर (32g), आयोडीन (127g), आयरन (56g), कार्बन (12g) तथा (केन्द्र में) मर्करी (200.5g)।

चित्र 1.2b यौगिकों के 1 मोल का प्रतिदर्श । प्रत्येक यौगिक के 1 मोल का द्रव्यमान उसके नाम के पश्चात् कोष्ठक में दिया गया है (ऊपर से घड़ी की सूई के अनुसार) कापर सल्फेट पेंटाहाइड्रेट $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (249.5g), जल H_2O (18g) सोडियम क्लोराइड NaCl (58.5g), ग्लूकोज $C_6H_{12}O_6$ (180 g), पोटैशियम डाइक्रोमेट $K_2Cr_2O_7$(294g) तथा केन्द्र में सुक्रोस $C_{12}H_{22}O_{11}$ (342g)।

1.8 रसायनिक संयोजन के नियम

महान फ्रांसीसी रसायनविद् आंतोएन लॉरांत लवॉसिए (Antoine Laurent Lavoisier) (1743-1794) ने यह सिद्ध कर दिया कि रासायनिक अभिक्रिया में द्रव्य न तो उत्पन्न किया जा सकता है और न ही नष्ट किया जा सकता है। इस ऐतिहासिक खोज ने रसायन विज्ञान को एक सुदृढ़ आधार प्रदान किया। वास्तव में यह अभिकारकों एवं उत्पादों के द्रव्यमानों के शुद्धतापूर्वक मापन तथा लवॉसिए द्वारा सावधानी पूर्वक सम्पन्न प्रयोगों का परिणाम था। द्रव्यमान के संरक्षण के नियम से **नियत संघटन का नियम या स्थिर अनुपातों का नियम** सिद्ध करने में सहायता मिली। इस नियम के अनुसार किसी शुद्ध यौगिक के नमूने में तत्वों का द्रव्यमान अनुपात स्थिर होता है, यौगिक का स्रोत कुछ भी हो। उदाहरणतः अमोनिया के अणु का सूत्र हमेशा NH_3 होता है :

जान डाल्टन ने पाया कि एक तत्व अन्य दूसरे तत्व के साथ संयोग कर एक से अधिक यौगिक बना सकता है। उन्होंने पाया कि एक तत्व की निर्दिष्ट द्रव्यमान के लिए दूसरे तत्व के द्रव्यमान दो या उससे अधिक यौगिकों में छोटी पूर्ण संख्याओं के अनुपात में होते हैं। इसे **गुणित अनुपात का नियम** कहा जाता है। इसी अवलोकन के आधार पर उनका *'परमाणु सिद्धांत'* विकसित हुआ (खण्ड 1.9)। हम देख चुके हैं कि अमोनिया में 'H' के 3 मोल (3.0g) 'N' के 1 मोल (14.0g) के साथ संयोजित होते हैं जबकि हाइड्रैजीन (N_2H_4) में 'H' के 4 मोल 'N' के 2 मोल के साथ संयोजित होते हैं। यह देखा जा सकता है कि N के 14.0g के लिए NH_3 में हमें H के 3.0g और N_2H_4 में 2.0g H की आवश्यकता है, जिससे निम्नलिखित अनुपात प्राप्त होता है। :

$$\frac{NH_3 \text{ में } 3.0g\,H \text{ प्रति } 14.0g\,N}{N_2H_4 \text{ में } 2.0g\,H \text{ प्रति } 14.0g\,N} = \frac{3}{2}$$

अर्थात् नाइट्रोजन की नियत मात्राओं के साथ संयोजित होने वाली हाइड्रोजन की मात्राएं 3:2 के सरल अनुपात में हैं। यह गुणित अनुपातों के नियम के अनुरूप है।

1.8.1 गे-लुसाक तथा आवोगाद्रो के नियम :

फ्रांसीसी रसायनविद्, गे.लुसाक ने गैसों की अभिक्रिया पर प्रयोग किया और पाया कि बहुसंख्यक **रासायनिक अभिक्रियाओं में अभिकारकों और उत्पादों के आयतन परस्पर छोटी पूर्ण संख्याओं द्वारा संबंधित होते हैं, बशर्ते कि इन आयतनों का मापन एक ही ताप और दाब पर किया गया हो।** उदाहरणतः हाइड्रोजन गैस की आक्सीजन गैस के साथ अभिक्रिया में, जिसमें जल-वाष्प उत्पन्न होता है, यह पाया गया है कि हाइड्रोजन के दो आयतन आक्सीजन के एक आयतन के साथ अभिक्रिया कर जल वाष्प के दो आयतन बनाते हैं। उदाहरणस्वरूप, H_2 गैस के 100 mL O_2 गैस के 50 mL के साथ संयोजन कर H_2O वाष्प के 100mL उत्पन्न करेंगे, यदि सभी गैसों के आयतन समान ताप और दाब पर मापे जाएं (जैसे 100°C और 1 वायुमण्डलीय दाब)। गे-लुसाक द्वारा आयतन संबंधित पूर्ण संख्या के अनुपात की खोज ही वास्तव में **आयतन के निश्चित अनुपात का नियम** कहलाता है। पूर्वोक्त निश्चित अनुपात का नियम द्रव्यमान पर आधारित था। गे-लुसाक का नियम प्रायोगिक परिणामों पर आधारित था। जिसकी बाद में ठीक प्रकार से व्याख्या 1811 में इतालवी भौतिकी वैज्ञानिक और वकील आमेदेओ आवोगाद्रो ने अपने कार्य के आधार पर की।

आवोगाद्रो के नियमानुसार :

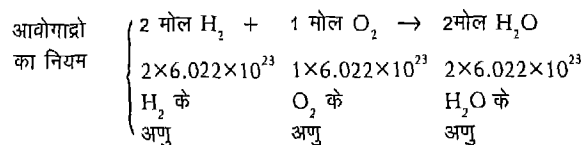
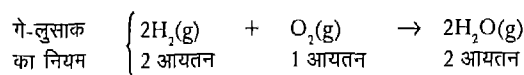
नियत ताप और दाब पर किसी गैस का आयतन मोलो की संख्या (या उपस्थित गैस के अणुओं की संख्या) के समानुपाती होता है। गणितीय रूप में हम लिख सकते हैं:

$$V \propto n$$

(जबकि n गैस की मोल संख्या है) आवोगाद्रो के नियम को एक और सरल ढंग से लिखा जा सकता है :

ताप और दाब की समान अवस्थाओं में सभी गैसों के समान आयतन में अणुओं की समान संख्या होती है।

गे-लुसाक और आवोगाद्रो-दोनों के नियमों को इस प्रकार स्पष्ट किया जा सकता है :

गे-लुसाक का नियम	$2H_2(g)$	+	$O_2(g)$	→	$2H_2O(g)$
	2 आयतन		1 आयतन		2 आयतन
आवोगाद्रो का नियम	2 मोल H_2	+	1 मोल O_2	→	2मोल H_2O
	$2\times6.022\times10^{23}$ H_2 के अणु		$1\times6.022\times10^{23}$ O_2 के अणु		$2\times6.022\times10^{23}$ H_2O के अणु

1.9 डाल्टन का परमाणु सिद्धांत

रासायनिक संयोजन के नियमों और अन्य संबंधित रासायनिक प्रेक्षणों के आधार पर 1803 में जान डाल्टन ने पदार्थ का परमाणु सिद्धांत प्रतिपादित किया। उनके अनुसार :

- सभी पदार्थ परमाणुओं से बने होते हैं जो अविभाज्य और नष्ट न होने वाले कण हैं।
- किसी विशिष्ट तत्व के सभी परमाणु, द्रव्यमान और रासायनिक गुण में समान होते हैं परन्तु भिन्न-भिन्न तत्वों के परमाणुओं के रासायनिक गुणधर्म भिन्न-भिन्न होते हैं। विभिन्न परमाणुओं के छोटी पूर्ण संख्याओं के अनुपात में संयोजन के फलस्वरूप यौगिक बनते हैं।
- रासायनिक अभिक्रियाओं में परमाणुओं का संयोजन, पृथक्करण अथवा पुनर्विन्यास होता है।
- सामान्य रासायनिक अभिक्रिया के दौरान परमाणुओं का न तो विरचन होता है और न ही उनका विनाश।

आज भी, वैज्ञानिक समुदाय में जॉन डाल्टन के सिद्धांत को दो परिवर्तनों के साथ स्वीकृति मिली हुई है – (i) परमाणु विभाज्य हैं और उनका विनाश हो सकता है और (ii) तत्व के सभी परमाणुओं का द्रव्यमान समान होना -

आवश्यक नहीं है परन्तु इन सुधारों के पश्चात् भी डाल्टन का मूलभूत सिद्धान्त प्रभावित नहीं हुआ।

1.10 परमाण्वीय, आण्विक और मोलर द्रव्यमान :

डाल्टन ने परमाणु द्रव्यमानों को सापेक्षिक रूप से प्रस्तुत किया अर्थात् एक परमाणु का औसत द्रव्यमान दूसरे परमाणु के औसत द्रव्यमान के सापेक्ष है। सापेक्षिक परमाणु द्रव्यमानों को **परमाणु भार** कहा गया। यह पाया गया कि हाइड्रोजन का 1.00g आक्सीजन के 8.0g से अभिक्रिया कर जल बनाता है। (हाइड्रोजन के सापेक्ष) आक्सीजन की परमाणु मात्रा ज्ञात करने के लिए हमें जल में हाइड्रोजन और आक्सीजन परमाणुओं की सापेक्षिक संख्याएं जानना आवश्यक है। परन्तु डाल्टन के समय यह ज्ञात नहीं था कि जल के 1 अणु में हाइड्रोजन और आक्सीजन के कितने परमाणु उपस्थित हैं। परन्तु अब हमें ज्ञात है कि जल के एक अणु में हाइड्रोजन के दो और आक्सीजन का एक परमाणु उपस्थित है। इसलिए हाइड्रोजन के, पैमाने पर आक्सीजन परमाणु का द्रव्यमान निम्नलिखित प्रकार से प्राप्त किया जाता है :

$$\frac{\text{आक्सीजन के एक परमाणु का सापेक्षिक द्रव्यमान}}{\text{हाइड्रोजन के एक परमाणु का सापेक्षिक द्रव्यमान}} = 2 \times 8 = 16$$

अतः हाइड्रोजन के सापेक्ष आक्सीजन का परमाणुभार 16 है। हाइड्रोजन पर आधारित डाल्टन के पैमाने के स्थान पर अंततः आक्सीजन पर आधारित पैमाना लाया गया क्योंकि यह अधिक अभिक्रियाशील और असंख्य यौगिक निर्मित करने वाला पाया गया। सार्वभौमिक रूप से स्वीकृत परमाणु द्रव्यमान के मात्रक के लिए 1961 में कार्बन-12 समस्थानिक (isotope) मानक चुना गया। आजकल यह पैमाना 'मास स्पेक्ट्रोमीटर' (mass spectrometer) द्वारा परमाणु मात्रा के मापों पर निर्भर करता है। हम इस उपकरण की सहायता से किसी चयनित मानक परमाणु के द्रव्यमान के सापेक्ष अन्य किसी भी परमाणु का द्रव्यमान सही रूप में ज्ञात कर सकते हैं। प्रचलित परमाणु द्रव्यमान पैमाने के लिए, कार्बन-12 समस्थानिक को मानक चुना गया है। इसका परमाणु द्रव्यमान ठीक 12 परमाणु द्रव्यमान इकाई (atomic mass unit, amu) माना गया है। अतः परमाणु द्रव्यमान मात्रक (amu) कार्बन-12 परमाणु की मात्रा का यथार्थ बारहवां हिस्सा है परन्तु अब amu के स्थान पर 'u' एकीकृत द्रव्यमान (unified mass) संकेत उपयोग में लाया जाता है।

यहाँ यह कहना उचित होगा कि किसी विशेष तत्व के भिन्न परमाणु द्रव्यमान के कई समस्थानिक हो सकते हैं। औसत आपेक्षिक द्रव्यमान उस विशेष तत्व के समस्थानिक संघटन पर निर्भर करता है। मास स्पेक्ट्रममापी द्वारा किसी तत्व के समस्थानिकों का द्रव्यमान एवं उनकी सापेक्षिक प्रचुरता ज्ञात की जा सकती है। किसी समस्थानिक की **आंशिक प्रचुरता** परमाणुओं की कुल संख्या का वह अंश है जो उस विशिष्ट समस्थानिक के कारण होती है। इसे स्पष्ट करने के लिए हम नीऑन का उदाहरण लें। प्रकृति में उपलब्ध नीऑन के समस्थानिक और सापेक्षिक प्रचुरताएं निम्नलिखित हैं।

समस्थानिक	आंशिक प्रचुरता
^{20}Ne	0.9051
^{21}Ne	0.0027
^{22}Ne	0.0922

Ne का औसत परमाणु द्रव्यमान = $(20 \times 0.9051 + 21 \times 0.0027 + 22 \times 0.0922) = 20.1794$ u

सापेक्षिक अणु द्रव्यमान अथवा सापेक्षिक सूत्र द्रव्यमान (आयनिक पदार्थों के लिए) संघटक परमाणुओं के सापेक्षिक परमाणु द्रव्यमान का योग है। अणुसूत्र ज्ञात होने पर साधारणतया इसकी गणना निम्नलिखित प्रकार से की जाती है :

उदाहरणस्वरूप, अमोनिया का अणुसूत्र NH_3 है, इसलिए इसका अणु द्रव्यमान = एक नाइट्रोजन परमाणु के लिए $(1 \times 14.0u)$ + तीन हाइड्रोजन परमाणुओं के लिए $(3 \times 1.0u) = 17.0u$

किसी पदार्थ का सूत्र द्रव्यमान उस यौगिक के सूत्र में उपस्थित सभी परमाणुओं के परमाणु द्रव्यमानों का योग होता है। सोडियम क्लोराइड, NaCl आयनिक पदार्थ है अतः इसका अणु द्रव्यमान न कहकर सूत्र द्रव्यमान कहा जाता है। NaCl का सूत्र द्रव्यमान

= 58.5u (Na के लिए 23.0u और Cl = 35.5u)

1.10.1 मोलर द्रव्यमान और मोलर आयतन

खंड 1.7 में हमने पढ़ा कि 1 मोल में 6.022×10^{23} कण होते हैं, हम यौगिक या तत्व के 1 मोल की बात कर सकते हैं। अतः किसी पदार्थ के 1 मोल का द्रव्यमान इसका *मोलर द्रव्यमान (M)* कहलाता है। अतः सोडियम के 1 मोल से तात्पर्य सोडियम के 6.022×10^{23} परमाणुओं से है जिनका द्रव्यमान 23.0g है। संक्षेप में हम लिख सकते हैं :

सोडियम का मोलर द्रव्यमान, $M = 23.0 \text{ gmol}^{-1}$

इसी प्रकार ऑक्सीजन अणु (O_2) के 1 मोल का तात्पर्य इसमें उपस्थित 6.00×10^{23} अणु जिनका द्रव्यमान है 32.0g O_2 का मोलर द्रव्यमान, $M = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$

NaCl के लिए यदि हम सोडियम क्लोराइड का 1 मोल कहें तो इसका तात्पर्य NaCl में उपस्थित 6.022×10^{23} सूत्र इकाइयों से होगा, जिसका भार 58.5g है। अतः NaCl का मोलर द्रव्यमान = 58.5g mol^{-1} (NaCl के 1 मोल सूत्र इकाई में Na^+ आयन का 1 मोल और Cl^- आयन का 1 मोल होगा)।

कभी-कभी कुछ वस्तुओं के लिए यह स्पष्ट नहीं होता कि हम 1 मोल परमाणु या 1 मोल अणु की बात कर रहे हैं। उदाहरण के लिए हम हाइड्रोजन के 1 मोल की बात करें तो इसका तात्पर्य प्रकृति में उपस्थित हाइड्रोजन, अर्थात् H_2 के 1 मोल से है। परन्तु इस भ्रम को दूर करने के लिए स्पष्ट रूप से 1 मोल हाइड्रोजन परमाणु लिखा जाता है अब यह स्पष्ट है कि हम यहां पर 1 मोल अणु की बात कर रहे हैं न कि 1 मोल परमाणु की, परन्तु ऐसा न लिखा होने की स्थिति में यह निष्कर्ष निकाला जाता है कि हम पदार्थ के उस रूप की बात कर रहे हैं जो प्रकृति में उपलब्ध होता है। भ्रम से बचने के लिए नाइट्रोजन, हाइड्रोजन और आक्सीजन के आण्विक रूपों को डाईनाइट्रोजन (N_2), डाईहाइड्रोजन (H_2) और डाईआक्सीजन (O_2) कहा जाता है। किसी पदार्थ के 1 मोल का आयतन उसका मोलर आयतन कहलाता है। निश्चित ताप तथा दाब पर मोलर द्रव्यमान और घनत्व ज्ञात होने पर द्रव और ठोस के मोलर आयतन की गणना आसानी से की जा सकती है इन राशियों में ताप तथा दाब परिवर्तित होने पर कोई विशेष परिवर्तन नहीं होता है परन्तु गैसों के मोलर आयतन, ताप तथा दाब परिवर्तित होने पर सुस्पष्ट रूप से परिवर्तित होते हैं। आदर्श गैस का जिसके बारे में आप एकक-2 में पढ़ेंगे 0°C और 1 वायुमण्डलीय दाब (1.0 बार) पर मोलर आयतन 22.4 L होता है।

1.10.2 द्रव्यमान-मोल संख्या परिवर्तन :

द्रव्यमान (ग्राम में) और मोल संख्या में अन्तर्परिवर्तन करने के लिए **मोलर द्रव्यमान** परिवर्तन गुणांक है। किसी तत्व के नमूने की मात्रा ज्ञात करने के लिए हम उसका द्रव्यमान माप कर उस तत्व के मोलर द्रव्यमान द्वारा विभाजित कर मोल में परिवर्तित कर सकते हैं। इसी प्रकार किसी तत्व/पदार्थ की निश्चित मोल संख्या का द्रव्यमान ज्ञात करने के लिए पदार्थ की मोल संख्या को उसके मोलर द्रव्यमान से गुणा करते हैं।

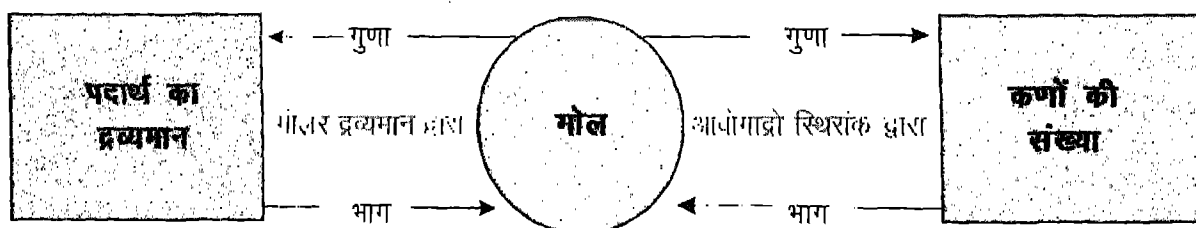
उदाहरणस्वरूप, किसी आभूषण में यदि 16.8 g सिल्वर है तो उसमें सिल्वर की मोल संख्या निम्नलिखित प्रकार से ज्ञात की जा सकती है।

$$\frac{16.8\text{g}}{107.80\text{g mol}^{-1}} = 0.156 \text{ mol Ag}$$

यहाँ हमने सिल्वर की मात्रा का इसके मोलर द्रव्यमान $107.86 \text{ g mol}^{-1}$ द्वारा विभाजित किया है। इसी प्रकार मान लीजिए कि हमें एक रासायनिक अभिक्रिया के लिए 0.250 मोल Ag चहिए, तो इसका अर्थ है कि हमें (0.25 मोल Ag)× ($107.86 \text{ g mol}^{-1}$) = 27.0 g सिल्वर चाहिए।

यदि हम यह जानना चाहें कि इस आभूषण में (उपर्युक्त उदाहरण में) कितने चाँदी के परमाणु हैं तो हम 0.156 मोल को आवोगाद्रो स्थिरांक 6.022×10^{23} परमाणु mol^{-1} से गुणा करेंगे। (0.156 mol Ag) × (6.022×10^{23} परमाणु mol^{-1})= 9.39×10^{22} परमाणु Ag। चित्र 1.3 में द्रव्यमान, मोल और कणों की संख्या के इन संबंधों को और स्पष्ट किया गया है।

1.11 प्रतिशत संघटन और अणुसूत्र

किसी यौगिक के क्रमबद्ध अध्ययन के लिए सर्वप्रथम इसका रासायनिक सूत्र ज्ञात करना आवश्यक है। इसके लिए यौगिक की निश्चित मात्रा का विश्लेषण कर तत्वों का परिमाण (मोल) ज्ञात किया जाता है। इस प्रकार प्राप्त

चित्र 1.3 – द्रव्यमान, मोल और संख्याओं के अन्तर्परिवर्तन की विधि

परिणाम प्रतिशत संघटन के रूप में प्रदर्शित किए जाते हैं। अर्थात् यौगिक में प्रत्येक तत्व की प्रतिशत द्रव्यमान नियत अनुपात के नियमानुसार, किसी शुद्ध यौगिक के नमूने में तत्व सदैव निश्चित द्रव्यमान अनुपात में संयोजित होते हैं। उदाहरणस्वरूप अमोनिया के प्रत्येक अणु का सूत्र सदैव NH_3 होता है। अर्थात् अमोनिया के 1 मोल में हमेशा N का 1 मोल और H के 3 मोल होते हैं। दूसरे शब्दों में NH_3 के 17.0g में हमेशा N के 14.0g और H के 3.0g होते हैं। NH_3 में N के द्रव्यमान का प्रतिशत

$$= \frac{1\text{ मोल }NH_3\text{ में }N\text{ का द्रव्यमान}}{1\text{ मोल }NH_3\text{ का द्रव्यमान}} \times 100\%$$

$$= \frac{14.0\,g\,N}{17.0\,g\,NH_3} \times 100\% = 82.35\%$$

(या 82.35g N प्रति 100.0g NH_3 में)

NH_3 में H के द्रव्यमान की प्रतिशत

$$= \frac{NH_3\text{ के 1 मोल में }H\text{ का द्रव्यमान}}{NH_3\text{ के 1 मोल का द्रव्यमान}} \times 100\%$$

$$= \frac{3.00\,g\,H}{17.0\,g\,NH_3} \times 100\% = 17.65\%$$

(या 17.65g H प्रति 100.0g NH_3 में)

आण्विक संघटन निम्नलिखित तीन प्रकार से व्यक्त किया जा सकता है :

(i) प्रति अणु प्रत्येक प्रकार के परमाणुओं की संख्या बताने वाला सूत्र।

(ii) यौगिक के प्रति मोल में प्रत्येक तत्व के मोलों की संख्या।

(iii) यौगिक के 100g में प्रत्येक तत्व का द्रव्यमान (प्रतिशत संघटन)

1.11.1 मूलानुपाती सूत्र और अणुसूत्र :

हमने अभी देखा कि किसी पदार्थ का सूत्र ज्ञात होने पर उसका प्रतिशत संघटन ज्ञात कर सकते हैं। जबकि तत्वों का प्रतिशत संघटन ज्ञात होने पर यौगिक के अणु में प्रत्येक तत्व के परमाणुओं की **आपेक्षिक संख्या** की गणना की जा सकती है जिसके परिणामस्वरूप यौगिक का मूलानुपाती सूत्र प्राप्त होता है। अणु द्रव्यमान ज्ञात होने पर अणुसूत्र की गणना सुगमतापूर्वक की जा सकती है। सरलतम अनुपात में परमाणुओं की आपेक्षिक संख्या दर्शाता रासायनिक सूत्र यौगिक का मूलानुपाती सूत्र कहलाता है जबकि अणु सूत्र अणु में प्रत्येक तत्व के परमाणुओं की वास्तविक संख्या दर्शाता है। अणुसूत्र सामान्यतः मूलानुपाती सूत्र का पूर्ण गुणित होता है। प्रतिशत संघटन की सहायता से किसी अणु में प्रत्येक प्रकार के परमाणुओं की आपेक्षिक संख्या ज्ञात करने की विधि को स्पष्ट करने के लिए हम हाइड्रैजीन के उदाहरण पर विचार करते हैं। हाइड्रैजीन के एक नमूने में द्रव्यमान के आधार पर 87.42% N और 12.58% H है। इसका तात्पर्य है कि हाइड्रैजीन के 100.0g नमूने में 87.42g नाइट्रोजन और 12.58g हाइड्रोजन उपस्थित हैं। अतः, 100.0g वाले नमूने में प्रत्येक तत्व की मोल संख्या होगी :

$$87.42\,\cancel{g\,N}\left[\frac{1\text{ मोल }N}{14.01\,\cancel{g\,N}}\right] = 6.24\text{ मोल }N$$

$$12.58\,\cancel{g\,H}\left[\frac{1\text{ मोल }H}{1.00\,\cancel{g\,H}}\right] = 12.58\text{ मोल }H$$

अब हम इस नमूने के 100.0 g में प्रत्येक तत्व के मोलों की संख्या का उपयोग करके एक तत्व के मोलों की संख्या के सापेक्ष दूसरे तत्व के मोलों की संख्या ज्ञात करें।

$$\frac{12.58\text{ मोल }H}{6.24\text{ मोल }N} = \frac{2.00\text{ मोल }H}{1.00\text{ मोल }N}$$

उपर्युक्त उदाहरण से स्पष्ट है कि हाइड्रैजीन में हाइड्रोजन के 2 मोल और नाइट्रोजन के 1 मोल का अनुपात है। इसका तात्पर्य है कि इसके एक अणु में हाइड्रोजन तथा नाट्रोजन का अनुपात 2:1 है और हाइड्रैजीन का मूलानुपाती सूत्र NH_2 है। हाइड्रैजीन का अणु द्रव्यमान 32.0g mol^{-1} है जबकि मूलानुपाती सूत्र द्रव्यमान 16.0g mol^{-1} है।

अतः हाइड्रैजीन का अणुसूत्र इसके मूलानुपाती सूत्र का $\frac{32}{16}$ अर्थात् 2 गुना, अर्थात् $(NH_2)\times 2 = N_2H_4$ है।

अणुसूत्र से हमें दो महत्वपूर्ण सूचनाएं मिलती हैं :

(i) अणु में प्रत्येक प्रकार के परमाणु की आपेक्षिक संख्या (परमाणु अनुपात)

(ii) अणु में प्रत्येक तत्व के परमाणुओं की कुल संख्या

उदाहरण 1.2

नेफ्थेलीन (कीटनाशक गोलियों) में 93.71% कार्बन और 6.29% हाइड्रोजन है। यदि इसका अणु द्रव्यमान 128 g mol^{-1} है तो इसका अणुसूत्र ज्ञात कीजिए।

हल:

दिए गए आंकड़ों से स्पष्ट है कि 100g नेफ्थेलीन में 93.71g कार्बन और 6.29g हाइड्रोजन है। 100.0g नेफ्थेलीन में C और H के मोलो की संख्या होगी,

$$93.71 g C \left(\frac{1 \text{ मोल } C}{12.0 g C}\right) = 7.80 \text{ मोल } C$$

$$6.29 g H \left(\frac{1 \text{ मोल } H}{1.0 g H}\right) = 6.29 \text{ मोल } H$$

$$\text{मोल अनुपात} = \left(\frac{7.80 \text{ मोल } C}{6.29 \text{ मोल } H}\right) = \left(\frac{1.24 \text{ मोल } C}{1.00 \text{ मोल } H}\right)$$

दशमलव भिन्न को C और H के पूर्ण संख्याओं के अनुपात में बदलने पर $1.24 \cong \frac{5}{4}$

अतः C और H का मोलर अनुपात होगा :

$$\text{मोलर अनुपात} = \frac{\frac{5}{4} \text{ मोल } C}{1 \text{ मोल } H} = \frac{5 \text{ मोल } C}{4 \text{ मोल } H}$$

इस प्रकार नैफ्थेलीन में कार्बन और हाइड्रोजन परमाणुओं का अनुपात 5:4 है। अतः इसका मूलानुपाती सूत्र C_5H_4 है। अणु द्रव्यमान और मूलानुपाती सूत्र द्रव्यमान के अनुपात से वह गुणांक निकलता है जिसके द्वारा मूलानुपाती सूत्र को गुणा करने पर अणुसूत्र प्राप्त होता है।

$$\text{अतः } \frac{\text{नैफ्थेलीन के } 128\, g\, mol^{-1}}{C_5H_4 \text{ के } 64 g\, mol^{-1}} = 2$$

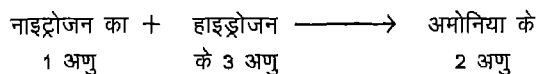
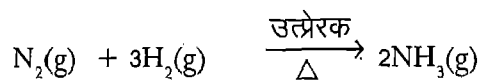
अतः नैफ्थेलीन के मूलानुपाती सूत्र को 2 से गुणा कर उसका अणुसूत्र प्राप्त होता है अर्थात् $(C_5H_4)_2$ या $C_{10}H_8$

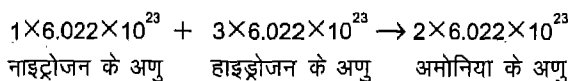
1.12 रासायनिक स्टॉकियोमीट्री (Chemical Stoichiometry)

परमाणु और अणु द्रव्यमानों की उपर्युक्त वर्णित विधि वास्तव में रासायनिक गणनाओं और परिमाणात्मक पद्धतियों का प्रारम्भिक पद है जिसे हम रासायनिक स्टॉकियोमीट्री कहते हैं। यह शब्द ग्रीक भाषा के दो शब्दों stoichion (तत्व) और दूसरा metron (माप) के संयोग से बना है। स्टॉकियोमीट्री रसायन विज्ञान और रासायनिक प्रोद्यौगिकी का ऐसा क्षेत्र है जिसके आधार पर अभिकारकों या उत्पादों के मात्रा की गणना की जाती हैं। यहां वस्तुओं के परिमाण की व्यापकता प्रयोगशाला के पैमाने-सामान्यतः ग्राम और मिलीग्राम से प्लांट (फैक्ट्री) उत्पादन के पैमाने तक अर्थात् कई किलोग्राम या टनों तक हो सकती है।

इन सभी उदाहरणों से हम यह स्पष्ट कर चुके हैं कि परमाणु और अणु एक निश्चित संख्या तथा परिमाण के अनुपात में संयोग करते हैं। आप पहले ही जान चुके हैं कि किसी रासायनिक अभिक्रिया को रासायनिक समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। रासायनिक समीकरण से हमें अनेक गुणात्मक एवं मात्रात्मक सूचनाएं प्राप्त होती हैं। आइए, हम उत्प्रेरक की उपस्थिति में नाइट्रोजन और हाइड्रोजन की अभिक्रिया पर विचार करें :

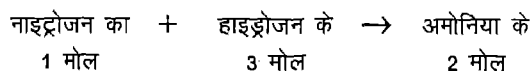
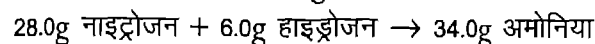
$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow[\Delta]{\text{उत्प्रेरक}} 2NH_3(g)$$

नाइट्रोजन का 1 अणु + हाइड्रोजन के 3 अणु ⟶ अमोनिया के 2 अणु

सम्पूर्ण समीकरण को 6.022×10^{23} से गुणा करने पर हम पाते हैं :

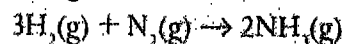
$$1 \times 6.022 \times 10^{23} + 3 \times 6.022 \times 10^{23} \rightarrow 2 \times 6.022 \times 10^{23}$$

नाइट्रोजन के अणु   हाइड्रोजन के अणु   अमोनिया के अणु

नाइट्रोजन का 1 मोल + हाइड्रोजन के 3 मोल ⟶ अमोनिया के 2 मोल

मोलर मात्रा पर विचार करते हुए :

28.0g नाइट्रोजन + 6.0g हाइड्रोजन ⟶ 34.0g अमोनिया

उदाहरण 1.3

हाइड्रोजन नाइट्रोजन के साथ निम्नलिखित समीकरण के अनुसार अभिक्रिया करके अमोनिया बनाती है :

$3H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$

यदि 200.0g हाइड्रोजन अभिक्रिया करती है तो इससे विरचित अमोनिया की गणना कीजिए।

हल :

पहले हम अभिक्रिया में भाग लेने वाली हाइड्रोजन के परिमाण (मोलों में) की गणना करते हैं :

H_2 का परिमाण (मोलों में)

$$\frac{H_2 \text{ का द्रव्यमान}}{H_2 \text{ का मोलर द्रव्यमान}} = \frac{200.0\text{g}}{2.0\text{g mol}^{-1}} = 100.0 \text{ mol}H_2$$

संतुलित रासायनिक समीकरण के अनुसार :

उत्पादित NH_3 का परिमाण (मोलों में

$$= \frac{2}{3} \text{ (उपभुक्त } H_2 \text{ के मोल)}$$

$$= \frac{2}{3} \text{ (100.0 मोल उपभुक्त } H_2) = 66.6 \text{ mol } NH_3$$

उत्पादित NH_3 का द्रव्यमान =

$$66.6 \text{ mol } NH_3 \times \left(\frac{17\text{g}}{\text{mol } NH_3}\right) = 11322\text{g}$$

गुणात्मक रूप से रासायनिक समीकरण अभिकारकों और उत्पादों का सरल विवरण देता है। एक संतुलित रासायनिक समीकरण से रासायनिक अभिक्रिया के बारे में अनेक परिमाणात्मक सूचनाएं मिलती हैं। इससे अभिक्रिया में भाग लेने वाले पदार्थों के कणों की संख्या (परमाणु तथा अणु) के मध्य मात्रात्मक संबंधों का ज्ञान भी होता है।

संतुलित रासायनिक समीकरण का उपयोग करने पर ही उपभुक्त या उत्पादित पदार्थ के परिमाण की गणना की जा सकती है। अतः रासायनिक समीकरण को संतुलित करने की विधि का ज्ञान होना आवश्यक है। यद्यपि आप इससे पहले ही परिचित हैं फिर भी आपके पुनः स्मरण के लिए यहाँ बॉक्स में यह फिर से दिया जा रहा है परन्तु जटिल समीकरणों को संतुलित करने की विधि के विषय में आप एकक 9 में और भी सीखेंगे।

1.13 स्टॉकियोमीट्री और प्रश्नों को हल करना (Stoichiometry and Problem Solving)

स्टॉकियोमिट्री पर आधारित प्रश्नों को हल करने के लिए मोल अवधारणा' रासायनिक समीकरणों का संतुलन और उचित मात्रकों का ज्ञान होना आवश्यक है।

उदाहरण 1.4

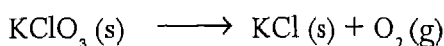
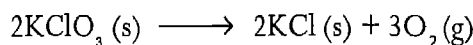
पोटैशियम क्लोरेट, $KClO_3$ के उत्प्रेरकीय अपघटन से ऑक्सीजन गैस तैयार की जाती है और पोटैशियम क्लोराइड KCl प्राप्त होता है। यदि किसी प्रयोग में 2.4 मोल ऑक्सीजन की आवश्यकता पड़ती है तो बताइए कि कितने ग्राम $KClO_3$ के अपघटित किया जाएगा।

हल :

उपर्युक्त तथ्य निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है :

$$KClO_3\,(s) \longrightarrow KCl\,(s) + O_2\,(g)$$

समीकरण को संतुलित करने पर

$$2KClO_3\,(s) \longrightarrow 2KCl\,(s) + 3O_2\,(g)$$

उपर्युक्त समीकरण से हम पाते हैं कि ऑक्सीजन के 3 मोल प्राप्त करने के लिए हमें $KClO_3$ के दो मोल की आवश्यकता है।

अतः 2.4 मोल ऑक्सीजन के लिए

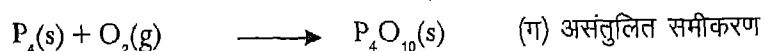
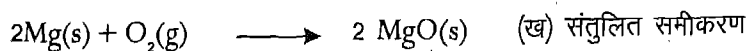
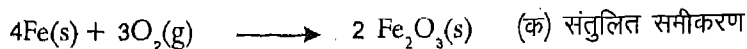
$$2.4 \text{ मोल आक्सीजन} \left[\frac{2 \text{ मोल } KClO_3}{3 \text{ मोल आक्सीजन}}\right]$$

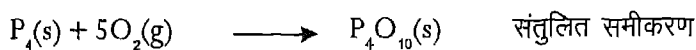
रासायनिक समीकरण संतुलित करना

द्रव्यमान के संरक्षण के नियमानुसार, संतुलित रासायनिक समीकरण के दोनों ओर प्रत्येक तत्व के परमाणुओं की संख्या समान होती है। कई रासायनिक समीकरण 'जांच और भूल' पद्धति से संतुलित किए जा सकते है। आइए, हम कुछ धातुओं और अधातुओं की ऑक्सीजन के साथ संयोग कर ऑक्साइड्स उत्पन्न करने की अभिक्रियाओं पर विचार करें :

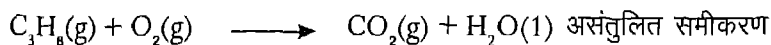
$4Fe(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2\ Fe_2O_3(s)$ (क) संतुलित समीकरण

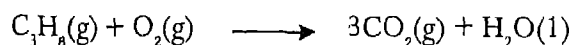
$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ MgO(s)$ (ख) संतुलित समीकरण

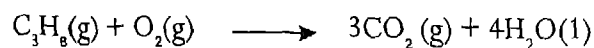
$P_4(s) + O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$ (ग) असंतुलित समीकरण

समीकरण (क) और (ख) संतुलित हैं क्योंकि इन समीकरणो में तीर के दोनों ओर संबंधित धातु और ऑक्सीजन के परमाणुओं की संख्या समान है परन्तु समीकरण (ग) संतुलित नहीं है क्योंकि इसमें फॉस्फोरस के परमाणु तो संतुलित हैं परन्तु ऑक्सीजन के परमाणुओं की संख्या तीर के दोनों ओर समान नहीं है। इसे संतुलित करने के लिए समीकरण में बाईं ओर ऑक्सीजन के पूर्व में 5 का गुणा करने पर ही समीकरण के दाईं ओर ऑक्सीजन के परमाणुओं की संख्या संतुलित होगी :

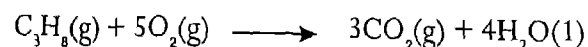
$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$ संतुलित समीकरण

आइए, अब हम प्रोपेन, C_3H_8 के दहन पर विचार करें। इस समीकरण को निम्नलिखित पदों में संतुलित किया जा सकता है :

पद 1. *अभिकारकों और उत्पादों के सही सूत्र लिखिए।* यहां प्रोपेन और ऑक्सीजन अभिकारक हैं और कार्बन डाईऑक्साइड और जल उत्पाद हैं :

$C_3H_8(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(1)$ असंतुलित समीकरण

पद 2. *C परमाणुओं की संख्या संतुलित करें :* क्योंकि अभिकारक में तीन C परमाणु हैं इसलिए दाईं ओर तीन CO_2 अणुओं का होना आवश्यक है।

$C_3H_8(g) + O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + H_2O(1)$

पद 3. *H परमाणुओं की संख्या संतुलित करें :* बाईं ओर अभिकारकों में आठ H परमाणु हैं, जल के हर अणु में दो H परमाणु हैं, इसलिए दाईं ओर H के 8 परमाणुओं के लिए जल के चार अणु होने चाहिए :

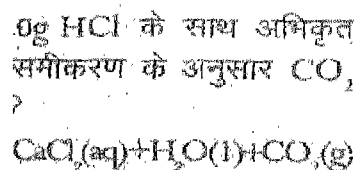
$C_3H_8(g) + O_2(g) \longrightarrow 3CO_2\ (g) + 4H_2O(1)$

पद 4. *O परमाणुओं की संख्या संतुलित करें :* दाईं ओर दस ऑक्सीजन परमाणु हैं। अतः दस ऑक्सीजन परमाणुओं के लिए पांच O_2 अणुओं की आवश्यकता होगी।

$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(1)$

पद 5. *जांच करें कि अन्तिम समीकरण में प्रत्येक तत्व के परमाणुओं की संख्या संतुलित है :* समीकरण में दोनों ओर 3 कार्बन परमाणु, 8 हाइड्रोजन परमाणु और 10 ऑक्सीजन परमाणु हैं।

ऐसे सभी समीकरणों को जिनमें सभी अभिकारकों व उत्पादों के लिए सही सूत्रों का उपयोग हुआ हो, संतुलित किया जा सकता है। हमेशा ध्यान रखें कि समीकरण संतुलित करने के लिए अभिकारकों और उत्पादों के सूत्रों में पादांक (subscript) नहीं बदले जा सकते।

न से संयोजन करते हैं। स्पष्ट है
अनाभिकृत रह जाता है। ऐसी
अभिकारक या सीमांत अभिकर्मक
मात्रा अभिक्रिया के फलस्वरूप
मात्रा निर्धारित करता हैं अतः
त अभिकारक वह है जो अभिक्रिया
तरह से प्रयुक्त हो जाता है। जो
रूप से सम्पन्न होने के पश्चात्
अतिरिक्त अभिकारक कहलाता

सीमान्त अभिकारक की ऐसी
है जिसमें मोल संख्या के स्थान
दिए गए हैं :

.0g HCl के साथ अभिकृत
समीकरण के अनुसार CO_2
?
$CaCl_2(aq)+H_2O(l)+CO_2(g)$

के लिए आपको यह जानना
क समीकरण के अनुसार किसी
सरे पदार्थ की कितनी मात्रा के

मान = $100 g\ mol^{-1}$
न = $36.5 g\ mol^{-1}$
= $44.0 g\ mol^{-1}$

त मात्रा* की गणना करें जो 20g
करेगी।

त्रा = $20.0 g\ HCl \times$

$$\left(\frac{\ldots CO_3}{HCl}\right)\left(\frac{100 g\, CaCO_3}{1\,\text{मोल}\, CaCO_3}\right)$$

20.0g HCl के लिए 27.4g $CaCO_3$ की आवश्यकता होगी। चूंकि $CaCO_3$ की केवल 20.0g मात्रा ही उपलब्ध है, अतः यही सीमांत अभिकारक है और HCl संतुलित रासायनिक समीकरण द्वारा निर्धारित अनुपात के अतिरिक्त अनुपात में उपस्थित है। अब, सीमांत अभिकर्मक के पूर्ण रूप से यदि सीमांत अभिकारक पूरी मात्रा करे तो क्रिया करने पर कितनी CO_2 बनेगी?

20g $CaCO_3$ से बनी CO_2 की मात्रा

$$= 20.0 g\, CaCO_3 \left(\frac{1\,\text{मोल}\, CaCO_3}{100 g\, CaCO_3}\right)\left(\frac{1\,\text{मोल}\, CO_2}{1\,\text{मोल}\, CaCO_3}\right) \times \left(\frac{44.0 g\, CO_2}{1\,\text{मोल}\, CO_2}\right) = 8.80 g\, CO_2$$

इसी प्रकार सीमांत अभिकारक के मोल का उपयोग करते हुए भी उत्पाद के मात्रा की गणना की जा सकती है।

1.13.2 विलयन में अभिक्रियाओं की स्टॉकियोमीट्री :

क्योंकि विलयन अवस्था में सम्पन्न होने वाली अभिक्रियाओं की संख्या काफी अधिक है अतः अब हम विलयनों का उपयोग करते हुए रासायनिक गणनाओं पर विचार करते हैं। अब पहला प्रश्न यह है कि विलयन के निश्चित आयतन में उपस्थित पदार्थ के परिमाण को किस प्रकार प्रदर्शित किया जाए। इसकी अनेक विधियाँ हैं। उदाहरणस्वरूप, हम विलयन की सांद्रता 100g विलयन में उपस्थित विलेय की ग्रामों में मात्रा के रूप में व्यक्त कर सकते हैं। (इसे प्रायः प्रतिशत मात्रा, w/w% कहा जाता है।) परन्तु सांद्रता प्रकट करने की अधिक सुविधाजनक विधि विलयन के निश्चित आयतन में उपस्थित विलेय की मोल संख्या दर्शाना हैं अतः किसी विलयन की मोलरता 1 लीटर विलयन में उपस्थित विलेय के मोलों की संख्या है।

$$\text{मोलरता, } M = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन का लीटर में आयतन}}$$

अतः मोलरता का मात्रक मोल्स प्रति लीटर ($mol\ L^{-1}$) या मोल्स प्रति घन डेसीमीटर ($mol\ dm^{-3}$) है। $mol\ L^{-1}$ को संक्षेप में M संकेत द्वारा प्रकट किया जाता है। विलयन पर आधारित स्टीकियोमीट्री प्रश्नों के हल करने के पूर्व यह

करने की अधिक उपयुक्त विधि प्रत्येक अभिकारक की मात्रा से उत्पन्न उत्पाद की पृथक-पृथक गणना कर यह भिकारक से उत्पाद की कम मात्रा बनेगी, वही सीमांत अभिकारक होगा।

जानना आवश्यक है कि विलयन की सांद्रता की गणना किस प्रकार की जाती है।

उदाहरण 1.6

आसवित जल में 18.25g सोडियम हाइड्रोक्साइड (NaOH) घोलकर 200mL विलयन बनाया गया है। इस विलयन की मोलरता की गणना कीजिए।

हल :

NaOH का मोलर द्रव्यमान = $40.0 g\ mol^{-1}$

$$\text{NaOH की मोल संख्या} = \frac{18.25}{40.0g\ mol^{-1}} = 0.4562 mol$$

विलयन का आयतन = 200mL = 0.20L

$$\text{मोलरता} = \frac{0.4562\ \text{मोल}}{0.20 L} = 2.281 mol\ L^{-1} = 2.281\ M$$

इसी प्रकार किसी विलयन की मोलरता ज्ञात होने पर उसके निश्चित आयतन में उपस्थित विलेय की मात्रा की गणना की जा सकती है। इसे निम्नलिखित उदाहरण द्वारा स्पष्ट किया गया है।

उदाहरण 1.7

0.50M NaCl के 250mL विलयन में सोडियम क्लोराइड (NaCl) के कितने मोल और कितने ग्राम उपस्थित हैं?

हल:

1L या 1000 mL 0.50M NaCl विलयन में NaCl के 0.50 मोल हैं। अतः 250 mL विलयन में NaCl की मोल संख्या

$$= \frac{0.50\ \text{मोल} \times 250 mL}{1000 mL}\ NaCl = 0.125\ \text{मोल}\ NaCl$$

NaCl का मोलर द्रव्यमान = $58.5 g\ mol^{-1}$

0.125 मोल NaCl का द्रव्यमान = $58.5 g\ mol^{-1} \times 0.125 mol$

= 7.315g ≅ 7.32g

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, सल्फ्यूरिक अम्ल और नाइट्रिक अम्ल सदृश अम्ल जलीय विलयन के रूप में उपलब्ध हैं। प्रयोगशाला में आवश्यक सांद्रता के विलयन सांद्र अम्ल के निश्चित परिमाणों को जल द्वारा निश्चित आयतनों तक तनु कर प्राप्त किए जाते हैं। अम्ल का घनत्व ज्ञात होने पर तनु अम्लीय विलयन की मोलरता ज्ञात करना सुगम है।

उदाहरण 1.8

सांद्र जलीय सल्फ्यूरिक अम्ल मात्रा के आधार पर 98% H_2SO_4 है और इसका घनत्व $1.84 g\ mL^{-1}$ है। 0.50M H_2SO_4 के 5.0L विलयन बनाने के लिए सांद्र अम्ल का कितना आयतन चाहिए?

हल:

0.50 M H_2SO_4 के 1.0L में H_2SO_4 का 0.50 मोल है। अतः 0.50 M H_2SO_4 के 5.0L में उपस्थित है :

$$0.50\ \text{मोल} \times \frac{5.0L}{1L} = 2.50 mol\ H_2SO_4$$

H_2SO_4 का मोलर द्रव्यमान = $98.0 g\ mol^{-1}$

2.5 मोल H_2SO_4 का द्रव्यमान = 2.5 मोल × 98.0 g मोल$^{-1}$

= 245.2g H_2SO_4

परन्तु सांद्र H_2SO_4 मात्रा के आधार पर 98% होता है अतः 245.2g H_2SO_4 उपस्थित होगा,

$$\frac{245.2g \times 100}{98} = 250.2g,\ \text{सांद्र}\ H_2SO_4\ \text{में}$$

सांद्र H_2SO_4 का घनत्व $1.84 g\ mL^{-1}$ है अतः 250.2g सांद्र

$$\text{अम्ल का mL में आयतन} = \frac{250.2g}{1.84 g\ mL^{-1}} = 135.85 mL$$

अतः 0.50 M H_2SO_4 के 5.0L विलयन प्राप्त करने के लिए 135.85 mL सांद्र अम्ल लेकर उसमें तबतक जल मिलाना चाहिए जबतक कि आयतन 5.0L न हो जाए।

जलीय विलयनों को मिश्रित करने पर रासायनिक अभिक्रियाएं हो सकती हैं। अभिकर्मकों के विलयनों के आयतन और उनकी मोलरताएं ज्ञात होने पर उत्पादों का परिमाण जाना जा सकता है। इसे स्पष्ट करने के लिए नीचे कुछ उदाहरण दिए गए हैं :

उदाहरण 1.9

15.00g $BaCl_2$ के जलीय विलयन मे 0.250M Na_2SO_4 विलयन का 250mL मिश्रित करने पर अविलेय $BaSO_4$ का श्वेत अवक्षेप प्राप्त हुआ है। निर्मित $BaSO_4$ की मात्रा की गणना मोल तथा ग्राम में कीजिए।

हल:

इस अभिक्रिया का संतुलित समीकरण निम्नलिखित है :

$$BaCl_2(aq) + Na_2SO_4(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + 2NaCl(aq)$$

1 लीटर में 0.25M Na_2SO_4 के उपस्थित मोल की संख्या = 0.250 mol

अतः 500 mL में मोल की संख्या

$$= 0.250 \text{ mol} \times \left(\frac{500 \text{mL}}{100 \text{mL}}\right) = 0.125 \text{ mol}$$

$BaCl_2$ का मोलर द्रव्यमान = 208.2 $g\,mol^{-1}$

$$\text{अतः } 15.0g\, BaCl_2 = \frac{15.0g}{208.2\, gmol^{-1}} = 0.072\text{ mol } BaCl_2$$

अभिक्रिया समीकरण के अनुसार 0.072 मोल $BaCl_2$ के 0.072 मोल Na_2SO_4 के साथ अभिक्रिया करके 0.072 मोल $BaSO_4$ प्रदान करता है। (अभिक्रिया मिश्रण में Na_2SO_4 का आधिक्य है अतः $BaCl_2$ सीमांत अभिकारक है) $BaSO_4$ की ग्रामों में मात्रा प्राप्त करने के लिए हम जानते हैं,

$BaSO_4$ का मोलर द्रव्यमान = 233.4 $g\,mol^{-1}$

अतः 0.072 मोल $BaSO_4$ का द्रव्यमान =
(0.072 mol) (233.4g mol^{-1}) = 16.80g $BaSO_4$

उदाहरण 1.10

अभिक्रिया $2Br^-(aq) + Cl_2(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + Br_2(aq)$ का उपयोग ब्रोमीन तथा इसके लवणों के औद्योगिक उत्पादन के लिए किया जाता है। यदि 0.060 M NaBr का 50.0 mL विलयन उपलब्ध है तो Br^- के साथ पूर्णतया अभिक्रिया करने के लिए Cl_2 के 0.050 M विलयन के कितने आयतन की आवश्यकता होगी?

हलः

सर्वप्रथम रासायनिक अभिक्रिया के लिए उपलब्ध Br^- की मात्रा ज्ञात करते हैं।

Br^- का परिमाण =

$$0.050L \text{ विलयन} \times \left(\frac{0.060 \text{ मोल NaBr}}{1L \text{ विलयन}}\right)\left(\frac{1 \text{ मोल } Br^-}{1 \text{ मोल NaBr}}\right)$$

$= 3.00 \times 10^{-3}$ mol Br^-

इसके पश्चात हम प्रति दो मोल Br^- के लिए 1 मोल Cl_2 रूपांतरण गुणक प्रयुक्त करके अभिक्रिया कर रहे Cl_2 की मोल संख्या निकालेंगे।

अभिक्रिया कर रहे Cl_2 की मोल संख्या

$$= 3.00 \times 10^{-3} \cancel{\text{mol } Br^-} \left[\frac{1 \text{ mol } Cl_2}{2 \cancel{\text{mol } Br^-}}\right]$$

$= 1.50 \times 10^{-3}$ mol Cl_2

अंत में, जलीय क्लोरीन का आवश्यक आयतन

$$= 1.50 \times 10^{-3} \text{ मोल } Cl_2 \times \left[\frac{1L\, Cl_2 \text{ विलयन}}{0.050 \text{ मोल } Cl_2}\right]$$

$= 3.00 \times 10^{-2}$ L Cl_2 विलयन

मान लीजिए कि हम अर्धक्रिया पूरी होने के पश्चात् निर्मित Cl^- की सांद्रता ज्ञात करना चाहते हैं। Br^- का प्रत्येक मोल अभिक्रिया कर Cl^- का एक मोल निर्मित करता है। अतः इसका कुल निर्मित परिमाण 3.00×10^{-3} मोल है परन्तु Cl^- की सांद्रता की गणना करते समय यह ध्यान रखना अत्यन्त आवश्यक है कि विलयन का कुल आयतन प्रारम्भ में लिए गए विलयन, 50.0 mL तथा उसमें मिश्रित 30.0 mL के योग के लगभग तुल्य होगा अर्थात् इसका मान 80.0 mL = 0.080L होगा।

$$\text{अतः } Cl^- \text{ की अंतिम सांद्रता} = \left[\frac{3.00 \times 10^{-3} \text{ moL}}{0.080L}\right]$$

$= 0.0375$ M

सारांश

रसायन विज्ञान को परिमाणात्मक विज्ञान बनाने के लिए विभिन्न भौतिक राशियों का मापन आवश्यक है। यद्यपि मापन की कई भिन्न पद्धतियां हैं परन्तु वैज्ञानिक साधारणतया मीट्रिक पद्धति का उपयोग करते हैं। मात्रकों की अंतर्राष्ट्रीय पद्धति (SI मात्रक) में कुछ विशिष्ट मीट्रिक मात्रकों का उपयोग होता है। SI पद्धति मात्रकों की संबद्ध पद्धति है और किसी भी गणना में यदि सभी भौतिक राशियों को SI मात्रकों में अभिव्यक्त किया गया है, तो निष्कर्ष भी SI मात्रकों में ही होगा। इस पद्धति में सात आधारभूत SI मात्रक हैं, जिनसे शेष सभी मात्रकों को प्राप्त किया जा सकता है। इन मात्रकों को व्युत्पन्न मात्रक कहते हैं। भौतिक राशियों का अपेक्षाकृत बड़ा या छोटा मान व्यक्त करने के लिए SI पूर्वलग्नों का उपयोग किया जाता है किसी भी भौतिक राशि के मापन की तीन विशिष्टताएं हैं — सांख्यिक मान, मात्रक और परिशुद्धता। परिशुद्धता को सार्थक अंशों का उपयोग करके प्रदर्शित किया जाता है। भौतिक राशियों की गणना की वह तकनीक, जिसमें गणना करते समय संख्याओं के साथ मात्रकों को भी सम्मिलित कर लिया जाता है, विमीय विश्लेषण पद्धति कहलाती है। विमीय विश्लेषण का उपयोग कर नए मात्रक में राशि को व्यक्त करने के लिए आवश्यक रूपांतरण गुणक या इकाई गुणक प्राप्त किया जा सकता है। मात्रक इकाई (भिन्न) में हरों और अंशों को भिन्न मात्रकों में प्रकट किया जाता है परन्तु वे समान अथवा तुल्य परिमाण दर्शाते हैं। इकाई गुणक द्वारा गुणा करना एक से गुणा करने जैसा है।

रसायन विज्ञान, परमाणुओं और अणुओं और उनमें होने वाले परिवर्तनों का विज्ञान है। संघटन की समरूपता के आधार पर पदार्थ को समांगी और विषमांगी निकायों में वर्गीकृत किया जाता है। मिश्रण-भौतिक विधियों द्वारा अपने संघटकों में पृथक्कृत किया जा सकता है और अगर वे यौगिक हों तो उनको रासायनिक रूपांतरण द्वारा तत्वों में वियोजित किया जा सकता है। डाल्टन ने रासायनिक संयोजन के नियमों के आधार पर परमाणु सिद्धांत विकसित किया। आयतन के संयोजन के नियम और आवोगाद्रो सिद्धांत की सहायता से अणुसूत्रों का पूर्वानुमान किया जा सकता है। बीसवीं सदी के प्रारम्भिक वर्षों में मास स्पेक्ट्रोस्कोपी के विकास के पश्चात् परमाणु तथा अणु द्रव्यमान को परिशुद्धता के साथ ज्ञात करना संभव हो सका है। इससे यह भी ज्ञात हुआ है कि अधिकतर तत्व आइसोटोपों के मिश्रण हैं, जिनके द्रव्यमान भिन्न हैं परन्तु उनके रासायनिक गुणधर्म समान होते हैं। अतः परमाणु द्रव्यमान उस तत्व के आइसोटोपों के द्रव्यमानों का औसत है। इनका भार प्रकृति में आंशिक प्रचुरता के आधार पर निकाला जाता है। यौगिकों का अणु द्रव्यमान उसमें उपस्थित तत्वों के परमाणु द्रव्यमान के योग से प्राप्त किया जाता है।

आवोगाद्रो नियतांक N_A पदार्थों की वृहत् प्रकृति तथा परमाणुओं व अणुओं की सूक्ष्म प्रकृति के मध्य संबंध स्थापित करता है। आवोगाद्रो नियतांक को ^{12}C के शुद्ध 0.012 kg में परमाणुओं की संख्या के रूप में परिभाषित किया गया है और यह 6.022×10^{23} मोल $^{-1}$ है। ^{12}C का यह रासायनिक परिमाण एक **मोल** कहलाता है। रसायन विज्ञान में मूलानुपाती सूत्र जो तत्वों के विभिन्न परमाणुओं के सरलतम अनुपात प्रदर्शित करता है तथा अणुसूत्र, जो तत्वों के परमाणुओं की वास्तविक संख्या दर्शाता है — दो महत्वपूर्ण राशियाँ हैं। आयनी ठोस और द्रवों के लिए मूलानुपाती सूत्र अधिक अर्थपूर्ण है। ऐसी स्थितियों में अणु द्रव्यमान के स्थान पर सूत्र द्रव्यमान प्रयुक्त किया जाता है। मूलानुपाती सूत्र ज्ञात होने की दशा में किसी यौगिक में तत्वों का प्रतिशत संघटन (मात्रा के अनुसार) ज्ञात किया जा सकता है। इसके विपरीत प्रतिशत संघटन ज्ञात होने पर मूलानुपाती सूत्र की गणना की जा सकती है। अणुसूत्र ज्ञात होने पर भी प्रतिशत संघटन की गणना की जा सकती है परन्तु इसके विपरीत केवल प्रतिशत संघटन से अणुसूत्र ज्ञात करना संभव नहीं है। प्रतिशत संघटन के आधार पर सूत्र की गणना करने पर हमेशा यौगिक का मूलानुपाती अर्थात् सरलतम् सूत्र प्राप्त होता है। किसी रासायनिक अभिक्रिया में अभिकारक और उत्पाद ज्ञात होने पर उसका संतुलित रासायनिक समीकरण लिखा जा सकता है। संतुलित रासायनिक समीकरण में रासायनिक अभिकारकों और उत्पादों के द्रव्यमानों के मध्य संबंध अभिक्रिया की स्टॉकियोमीट्री कहलाती है। किसी अभिक्रिया में दो या अधिक अभिकारक भाग लेने की दशा में जो अभिकर्मक पहले उपभुक्त हो जाता है, वह सीमांत अभिकारक अथवा सीमांत अभिकर्मक कहलाता है क्योंकि उत्पाद की मात्रा इस अभिकारक की मात्रा पर निर्भर करती है। विलयन में सम्पन्न होने वाली अभिक्रियाओं की स्टॉकियोमीट्री अत्यन्त महत्वपूर्ण है क्योंकि रसायन विज्ञान में अधिकतर अभिक्रियाएं विलयन में होती हैं।

अभ्यास

1.1 निम्नलिखित कार्यों के लिए रसायन विज्ञान का अध्ययन किस प्रकार उपयोगी होगा?
 (i) आप के दैनिक जीवन में उपयोगी तीन रासायनिक प्रक्रियाओं की पहचान करने में।
 (ii) तीन ऐसी सामाजिक-राजनैतिक समस्याओं को सुलझाने में जिनमें निवेश आवश्यक हो।
 (iii) एक उच्च कोटि के इंजीनियर के निर्माण में।
 (iv) आप के जिले में रासायनिक उद्योगों की योजना बनाने में।

1.2 10 का घातांक प्रयुक्त करते हुए निम्नलिखित को SI आधार मात्रकों में प्रदर्शित कीजिए (उदाहरण: $2.54 mm = 2.54 \times 10^{-3} m$)
 (क) 1.35mm
 (ख) 1 दिन
 (ग) 6.45 mL
 (घ) 48 μg
 (च) 0.0426 in
 (पुस्तक के अंत में दिए गए मात्रक रूपांतरण गुणकों का उपयोग कीजिए)

1.3 बहुमूल्य पत्थरों का द्रव्यमान 'carat' में प्रदर्शित किया जाता है, यदि 1 carat = 3.168 ग्रेन्स (दाने) (द्रव्यमान का मात्रक) और 1ग्राम = 15.4 ग्रेन्स, तो 0.500 carat हीरा और 7.00 ग्राम सोनायुक्त अंगूठी का कुल द्रव्यमान किलोग्राम में निकालिए।

1.4 इकाई गुणकों की सहायता से निम्नलिखित को उनके सामने लिखे मात्रकों में दर्शाइए :
 (क) 25 L को m^3
 (ख) 25 gL^{-1} को $mg\,dL^{-1}$ में
 (ग) 1.54 $mm\,s^{-1}$ को $pm\,\mu s^{-1}$ में
 (घ) 2.6 $g\,cm^{-3}$ को $\mu g\,\mu m^{-3}$ में
 (च) 4.2 $L\,h^{-2}$ को $mL\,s^{-2}$ में

1.5 निम्नलिखित में से प्रत्येक को SI मात्रकों में दर्शाइए:
 (i) 93 मिलियन मील (पृथ्वी की सूरज से दूरी)
 (ii) 5 फीट 2 ईंच (भारतीय नारी की औसत ऊँचाई)
 (iii) 100 मील प्रति घंटे (राजधानी एक्सप्रेस की सामान्य गति।
 (iv) 14 पाउंड प्रति वर्ग इंच (वायुमंडलीय दाब)
 (v) 0.74Å (हाइड्रोजन अणु में आबन्ध लम्बाई)
 (vi) 46°C (दिल्ली की कड़ी गर्मी में दिन का ताप)
 (vii) 150 पाउंड्स (भारतीय पुरुष का औसत भार)

1.6 'भारतीय स्टार' नीलम का भार 563 कैरट (carat) है। यदि एक कैरेट 200mg के तुल्य हो, तो उसका भार ग्राम में कितना होगा?

1.7 वैनेडियम धातु इस्पात को मजबूती प्रदान करने के लिए मिश्रित की जाती है। वैनेडियम का घनत्व $5.96 g/cm^3$ है। इसे SI मात्रक (kg/m^3) में दर्शाइए।

1.8 निम्नलिखित संख्याओं में से प्रत्येक में सार्थक अंकों की संख्या लिखिए :
 (i) 2.653×10^4
 (ii) 0.003688
 (iii) 653
 (iv) 0.368
 (v) 0.0300

1.9 (अ) निम्नलिखित को किलोग्राम में रूपान्तरित कीजिए:

(i) 0.91×10^{-27}g (इलेक्ट्रान का द्रव्यमान)

(ii) 1fg (मानवीय DNA का द्रव्यमान)

(iii) 500 Mg (लदे हुए जंबो जैट का द्रव्यमान)

(iv) 3.34×10^{-24}g (हाइड्रोजन अणु का द्रव्यमान)

(ब) निम्नलिखित को मीटर में परिवर्तित कीजिए :

(i) 7nm (लघु वायरस का व्यास)

(ii) 40Em (आकाश गंगा तारामंडल की मोटाई)

(iii) 1.4Gm (सूर्य का व्यास)

(iv) 41Pm (निकटतम तारे की दूरी)

1.10 (क) निम्नलिखित को शुद्ध पदार्थ अथवा मिश्रणों में वर्गीकृत कीजिए:

(ख) विशुद्ध वस्तुओं को तत्वों और यौगिकों में पृथक कीजिए और मिश्रणों को समांगी और विषमांगी में बांटिए।

(i) ग्रेफाइट (ii) दूध (iii) वायु (iv) हीरा (v) पेट्रोल (vi) नल का जल (vii) आसवित जल (viii) ऑक्सीजन (ix) 22 कैरेट सोना (x) इस्पात (xi) आयरन (xii) आयोडीन युक्त नमक (xiii) काष्ठ (xiv) मेघ

1.11 निम्नलिखित को परिभाषित कीजिए :

(i) औसत परमाणु द्रव्यमान (ii) मोल (iii) मोलर द्रव्यमान, (iv) इकाई गुणक, (v) मोलरता, (vi) परिशुद्धता और यथार्थता

1.12 (क) निम्नलिखित संख्याओं को चार सार्थक अंकों तक व्यक्त कीजिए :

(i) 5.607892 (ii) 32.392800 (iii) 1.78986×10^{3} (iv) 0.007837

(ख) निम्नलिखित गणनाओं के उत्तरों को सार्थक अंको की उचित संख्या में व्यक्त कीजिए

(i) $\dfrac{3.24 \times 0.08666}{5.006}$ (ii) 0.58+324.65 (iii) 1.78986×10^{3} (iv) $943 \times 0.00345 + 101$

1.13 निम्नलिखित द्रव्यमानों में मोल संख्याओं की गणना कीजिए :

(a) Fe का 7.85 g

(b) C का 65.5 μg

(c) Si का 4.68 mg

(d) Al का 1.46 मीट्रिक टन (1मीट्रिक टन=10^{3}kg) (e) Ca का 7.9 mg

1.14 नाइट्रिक अम्ल के व्यावसायिक उत्पादन में निम्न अभिक्रिया में NO_2 के कितने मोल HNO_3 के 7.33 मोल उत्पन्न करेंगे? $3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g)$

1.15 प्रकृति में उपलब्ध आर्गान की मोलर द्रव्यमान की गणना के लिए निम्नलिखित तालिका में दिए गए आंकड़ों का उपयोग कीजिए :

आइसोटोप	आइसोटोपी मोलर द्रव्यमान	प्रचुरता
^{36}Ar	35.96755g mol^{-1}	0.337%
^{35}Ar	37.96272g mol^{-1}	0.063%
^{40}Ar	39.9624g mol^{-1}	99.600%

1.16 (क) जब 10.0g CH_3COOH (एसीटिक अम्ल) विलयन में 4.2g $NaHCO_3$ (सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट) मिलाते हैं तो 2.2g CO_2 वायुमण्डल में मुक्त होती है। अवशेष का भार 12.0g पाया गया। इन प्रेक्षणों की सहायता से द्रव्यमान के संरक्षण के नियम की पुष्टि कीजिए।

(ख) यदि 15.0g CH_3COOH विलयन में 6.3g $NaHCO_3$ मिलाया गया तो 18.0g अवशेष मिला। इस अभिक्रिया के फलस्वरूप मुक्त CO_2 का द्रव्यमान ज्ञात कीजिए।

1.17 कार्बन और आक्सीजन से दो यौगिक बनते हैं। इनमें से एक में कार्बन की मात्रा 42.9% है जबकि दूसरे में 27.3%। इसकी सहायता से गुणित अनुपात के नियम की पुष्टि कीजिए।

1.18 निम्न में से प्रत्येक में परमाणुओं की संख्या ज्ञात कीजिए: (i) 52 मोल Ar (ii) 52u He (iii) 52 g He

1.19 मात्रा के आधार पर पोटैशियम ब्रोमाइड, KBr में 32.9% पोटैशियम है। यदि 6.40 ग्राम ब्रोमीन 3.60 ग्राम पोटैशियम के साथ अभिक्रिया करती है तो ब्रोमीन के साथ संयोजित होकर KBr बनानें वाले पोटैशियम की मोल संख्या ज्ञात कीजिए।

1.20 निम्नलिखित अणुओं वाले यौगिकों के मूलानुपाती सूत्र लिखिए :
(i) C_6H_6 (ii) C_6H_{12} (iii) H_2O_2 (iv) H_2O (v) Na_2CO_3 (vi) B_2H_6 (vii) N_2O_4 (viii) H_3PO_4 (ix) Fe_2O_3 (x) C_2H_2

1.21 पौधों में प्रकाश संश्लेषण के लिए उत्तरदायी हरित पदार्थ, क्लोरोफिल में मात्रा के आधार पर 2.68% मैग्नीशियम है। 2.00g क्लोरोफिल में मैग्नीशियम परमाणुओं की संख्या ज्ञात कीजिए।

1.22 (क) ब्यूटरिक अम्ल में C,H और O उपस्थित हैं। 4.24mg ब्यूटरिक अम्ल को दहन करने पर 8.45mg कार्बन डाईआक्साइड (CO_2) और 3.46mg जल बनते हैं। ब्यूटरिक अम्ल में प्रत्येक तत्व की प्रतिशत मात्रा क्या होगी?

(ख) यदि ब्यूटरिक अम्ल में तत्वों का प्रतिशत 54.2%C, 9.2% H और 36.6% O हो तो इसका मूलानुपाती सूत्र ज्ञात कीजिए।

(ग) प्रयोगों द्वारा ब्यूटरिक अम्ल का अणु द्रव्यमान 88u ज्ञात किया गया। इसका आण्विक सूत्र क्या है।

1.23 (क) 0.38g NaOH के एक नमूने को जल में घोला गया और आयतनमापी फ्लास्क में 50.0 mL के आयतन का घोल बनाया गया। बने हुए घोल की मोलरता कितनी होगी?

(ख) 0.15M NaOH के 27.0mL में NaOH के कितने मोल उपस्थित हैं?

1.24 एक 50.0mL आयतनमापी फ्लास्क में 0.38g $NaNO_3$ का एक नमूना डाला गया। फ्लास्क को बिल्कुल ऊपर निशान तक जल से भर दिया गया। विलयन की मोलरता ज्ञात कीजिए।

1.25 एक अभिक्रिया पूरी करने के लिए अभिक्रिया पात्र में NaOH का 0.184g डालना आवश्यक है। इस आवश्यकता को पूरा करने के लिए 0.150M NaOH विलयन के कितने मिलीलिटर डाले जाएंगे।

1.26 नीचे दर्शाई गई अभिक्रिया के अनुसार जिंक और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अभिक्रिया करते हैं :
$Zn(s) + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$
0.30 मोल जिंक को 0.52 मोल HCl वाले हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में डालने पर कितने मोल H_2 उत्पन्न होगी?

1.27 द्रव्यमान के आधार पर व्यावसायिक हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में 38% HCl है। इस विलयन की

(क) मोलरता क्या है? यदि घनत्व 1.19 $g\,mL^{-1}$ है।

(ख) 0.01M HCl के 1.00 विलयन बनाने के लिए सांद्र HCl के कितने आयतन की आवश्यकता होगी।

यादृच्छिक होती है। ठोस पदार्थों में आण्विक अन्योन्य क्रियाएं बहुत प्रबल होती हैं। ठोस पदार्थों में स्थानांतरीय गति नहीं होती है, अणु अपनी साम्य स्थिति के सापेक्ष दोलन करते हैं। द्रव पदार्थों में इन दो चरम स्थितियों के बीच व्यवस्था होती है।

जब दो अणु एक दूसरे से बहुत दूर होते हैं तो वे एक दूसरे से प्रभावित हुए बिना स्वतंत्र रूप से गतिमान होते हैं। किसी दिए गए दाब और ताप पर जब अणु निकट आते हैं तो आण्विक अन्योन्य क्रिया महत्वपूर्ण हो जाती है। तापमान की वृद्धि के साथ गैस में अणुओं की औसत गति तेज हो जाती है और उनकी गति अधिक यादृच्छिक (बेतरतीब) हो जाती है। ठोस पदार्थों में जब तक अणु परस्पर बहुत निकट नहीं आते अणुओं के बीच बल आकर्षक होते हैं, इसके बाद ये बल प्रतिकर्षक होने लगते हैं। ठोस पदार्थो के अणु अपेक्षाकृत कम ऊष्मीय गति के कारण पारस्परिक आकर्षण से स्वतंत्र नहीं हो पाते। जबकि गर्म करने के कारण सापेक्षिक ऊष्मीय गति बढ़ जाती है और ठोस पदार्थ पिघल जाता है।

द्रव अवस्था में अन्तराअणुक अन्योन्य क्रिया से ऊर्जा और ताप ऊर्जा के बीच एक सूक्ष्म संतुलन होता है, जिससे अणु एक दूसरे से छूट कर दूर जा सकते हैं तथा दूसरे अणुओं की ओर आकर्षित होकर उनकी ओर जा सकते हैं। ठोस व द्रव पदार्थों में जब बाहरी दाब से अणुओं को परस्पर निकट लाया जाता है, तब अंतराअणुक बल प्रतिकर्षक हो जाते हैं। इसलिए ठोस व द्रव पदार्थों की संपीड्यता बहुत कम होती है। द्रव और ठोस में औसत अंतराअणुक दूरी में बहुत अन्तर नहीं होता, इसलिए उनके परस्पर एक दूसरे में रूपातरण से आयतन में बहुत कम परिवर्तन होता है। द्रव में अणुओं के बीच आबन्धों के लगातार टूटने और बनने के कारण इसकी संरचना अदृढ़ होती है। इससे स्पष्ट होता है कि अणुओं में निश्चित आकर्षक अन्योन्य क्रिया ऊर्जा होने के बावजूद पदार्थों का आकार निश्चित क्यों नहीं होता। गैसों में अंतरा अणुक दूरी अधिक होती है और इसीलिए अणुओं के बीच अन्योन्य क्रिया शिथिल होती है। हाइड्रोजन, आक्सीजन जैसी गैसों के लिए उच्च तापमान और कम दाब पर इन्हें **नगण्य** माना जा सकता है। अणुओं में सीधी टकराहटों के फलस्वरूप विकर्षण के बलों की भूमिका दिखती है। अणुओं के बीच अधिक रिक्त स्थान होते हैं और जब दाब बढ़ाया जाता है तो उनको परस्पर निकट आने से रोकने के लिए कुछ भी नहीं होता, इसलिए गैसें अत्यधिक संपीड्य होती हैं।

2.2 गैसीय अवस्था

दाब, आयतन, तापमान, परिमाण, श्यानता, विशिष्ट ऊष्मा गैसों के परिमेय गुण हैं। परिमाण, आयतन, दाब व तापमान अत्यंत महत्वपूर्ण परस्पर निर्भर गुण धर्म है क्योंकि किसी भी गैस की अवस्था इन चार चरों से वर्णित की जाती है। इन चरों की परस्पर निर्भरता से ही गैसों के विभिन्न नियम बनते हैं। गैसों के नियमों पर चर्चा से पहले हम इन चार परिमेय चरों के बारे में कुछ सीखेंगे।

(i) परिमाण, n

आप इकाई 1 में पदार्थ के परिमाण के बारे में और मात्रा और कणों (परमाणुओं/अणुओं) की संख्या के संबंध के बारे में जान चुके हैं। कुल मात्रा को आण्विक मात्रा से विभाजित कर, गैस के परिमाण की गणना आसानी से की जा सकती है।

$$n = m/M$$

(ii) आयतन, V

गैस का आयतन उस पात्र के आयतन के बराबर होता है जिसमें वह रखी गई है। आयतन लीटर या घनमीटर में मापा जाता है और हमने इकाई 1 में जाना है कि

$$1L = 10^{-3}m^3 = 1dm^3 = 10^3cm^3$$

(iii) दाब, p

गैस द्वारा पात्र की दिवारों पर प्रति इकाई क्षेत्रफल पर लगाया गया बल उसके दाब के बराबर होता है SI मात्रकों में, 1 वर्गमीटर सतह पर 1 न्यूटन का बल लग रहा हो तो दाब 1 पास्कल, Pa होता है।

$$1\ Pa = 1\ Nm^{-2} = 1\ kg\ m^{-1}s^{-2}$$

गैसों के लिए यह इकाई बहुत ही छोटी है तथा सामान्यतः गैस का दाब 'bar' के द्वारा प्रकट किया जाता है

$$1\ bar = 100\ kPa = 10^5\ Pa$$

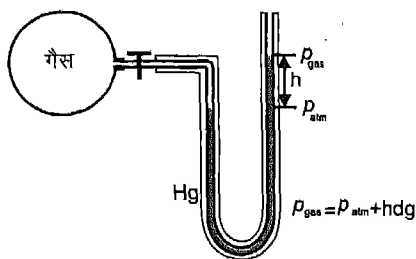
दाब के माप की पुरानी इकाई ऐटमोस्फियर या वायुमण्डलीय दाब थी जिसका SI मात्रकों के साथ संबंध नीचे दर्शाया गया है :

$$1\ atm = 1.01325\ bar = 1.01325 \times 10^5\ Pa$$

या $1\ bar = 0.987\ atm$

पिछली कक्षाओं में आप जान चुके हैं कि वायुमण्डलीय दाब को बैरोमीटर नामक यंत्र द्वारा मापा जाता है। इसमें पारे से भरी कांच की लम्बी नली होती है। वायुमंडलीय दाब, $p = h.d.g.$ जहां 'h' बैरोमीटर में टिके पारे के स्तंभ की ऊँचाई है, 'd' पारे का घनत्व है और 'g' गुरुत्वीय त्वरण है।

जब h, d और g को SI मात्रकों में व्यक्त किया जाए, तो दाब पास्कल में प्राप्त होता है।

- बन्द पात्र में गैस के दाब को मापने वाले यंत्र को मैनोमीटर कहते हैं। यह सरल यंत्र U आकार की नली का होता है जिसका एक सिरा **क्षैतिज** होता है, और इसमें पारा या अन्य समुचित द्रव पदार्थ भरा जाता है। गैस भरे पात्र को मैनोमीटर की क्षैतिज भुजा से जोड़ा जाता है (चित्र 2.2)।

चित्र 2.2 खुली भुजा वाला मैनोमीटर

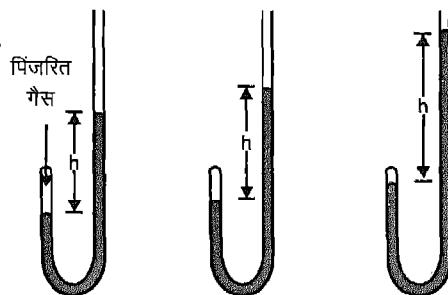
(iv) तापमान, T

किसी वस्तु के तापमान को सामान्यतः सेल्सियस थर्मामीटर द्वारा मापा जाता है और इसकी SI मात्रक केल्विन होती है। केल्विन पैमाने पर डिग्री का आकार सेल्सियस पैमाने जितना ही होता है। अंतर केवल शून्य की स्थिति में होता है केल्विन पैमाने में एक वायुमंडलीय दाब पर जल 273.15K पर जमता है तथा 373.15K पर उबलता है।

2.3 गैस के नियम

हम जानते हैं कि गैस का आयतन उसके परिमाण, दाब व तापमान पर निर्भर करता है। इनमें से किन्हीं दो चरों को स्थिर (नियतांक) रखकर अन्य दो के बीच सरल परिमाणात्मक संबंधों को गैस के नियम कहते हैं।

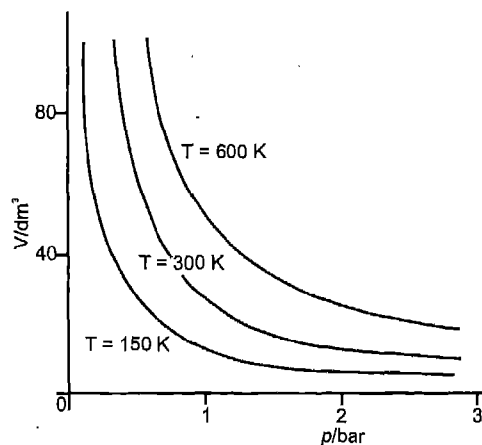
2.3.1 बॉयल का नियम

राबर्ट बॉयल (1662) ने गैस के निश्चित परिमाण के लिए नियत तापमान पर दाब में परिवर्तन से आयतन में हो रहे परिवर्तन का परिमाणात्मक संबंध स्थापित किया उन्होंने अंग्रेजी के अक्षर 'J' के आकार की एक कांच की नली का उपयोग किया (चित्र 2.3)। इस उपकरण में अध्ययन की जा रही गैस को पारे की सहायता से रोका जा सकता है।

चित्र 2.3 दाब व आयतन के बीच संबंध के अध्ययन हेतु बॉयल का उपकरण

बॉयल के नियम के अनुसार नियत तापमान पर गैस के निश्चित परिमाण का आयतन उस पर लगाए गए दाब के व्युत्क्रमानुपाती होता है। इस नियम को गणितीय स्वरूप में इस तरह दर्शाया जा सकता है :

$$V \propto \frac{1}{p} \text{ (n, T स्थिर)}$$

$$\text{या } p \propto \frac{1}{V} \text{ (n, T स्थिर)}$$

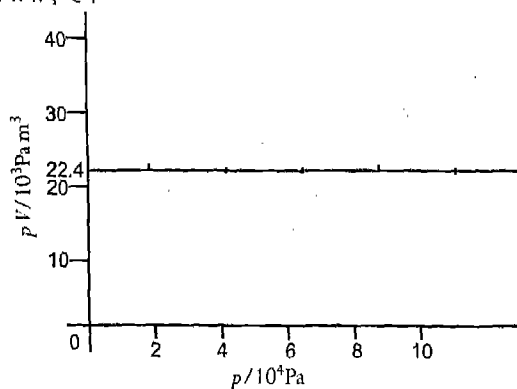
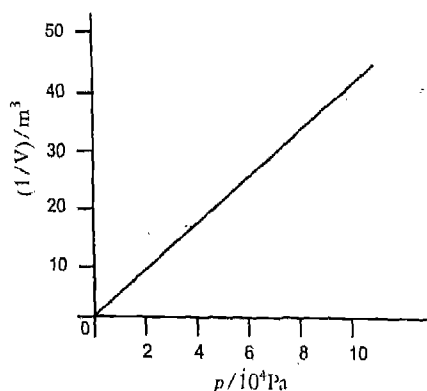
अर्थात् V = नियतांक/p, या pV = नियतांक (n,T स्थिर) नियतांक का मान n और T पर निर्भर करता है। इसलिए हर तापमान पर निश्चित परिमाण गैस के लिए भिन्न दाब-आयतन वक्र रेखा बनती है। नियत तापमान पर p-V वक्र को समतापी वक्र कहते हैं। नीचे चित्र 2.4 में ऐसी तीन समतापी वक्र रेखाएं दर्शाई गई हैं।

चित्र 2.4 नियत परिमाण गैस के लिए समतापी वक्र

सारणी 2.1 में 300K पर 0.09 मोल कार्बन डाइऑक्साइड गैस के आयतन में परिवर्तन को दाब परिवर्तन के साथ दर्शाया गया है।

सारणी 2.1 300K पर 0.09 मोल CO_2 के आयतन परिवर्तन पर दाब का प्रभाव

दाब / 10^4Pa	आयतन / 10^3m^3	$(1/V)/m^3$	$pV/10^2 Pa.m^3$
2.0	112.0	8.90	22.40
2.5	89.2	11.2	22.30
3.5	64.2	15.6	22.47
4.0	56.3	17.7	22.50
6.0	37.4	26.7	22.44
8.0	28.1	35.6	22.48
10.0	22.4	44.6	22.40

pV सापेक्ष p का आलेख चित्र 2.5 X-अक्ष के समांतर सरल रेखा है जो भिन्न दाबों पर pV का नियतांक होना दर्शाता है। $1/V$ सापेक्ष p (चित्र 2.6) का आलेख मूल बिन्दु से गुजरती सरल रेखा है जो दाब का आयतन के व्युत्क्रमानुपाती होना दर्शाता है।

अतः $pV=$ नियतांक और p सापेक्ष $1/V$ के आलेख का मूल बिन्दु से गुजरना बॉयल के नियम की दो वैकल्पिक परिभाषाएं हैं।

चित्र 2.5 pV सापेक्ष p का आलेख

चित्र 2.6 $1/V$ सापेक्ष p का आलेख

परिकल्पित गैस ही बॉयल के नियम का पूर्ण रूप से पालन करती है और इसे आदर्श गैस कहा जाता है यहां यह उल्लेखनीय है कि नाइट्रोजन, आक्सीजन, कार्बनडाईआक्साइड जैसी गैसें कम दाब तथा उच्च ताप पर आदर्श गैसों की भांति बॉयल के नियम का पालन करती हैं।

निश्चित द्रव्यमान की गैस का आयतन, V, तापमान T, दाब p, पर विस्तारण कर अन्तिम दाब p_2 पर यह आयतन V_2 हो जाता है। चूंकि तापमान व परिमाण में कोई परिवर्तन नहीं होता इसलिए प्रारंभिक और अन्तिम प्रवस्था में बॉयल के नियम के अनुसार तापमान तथा द्रव्यमान के स्थिर रहते हुए निम्न संबंध स्थापित किया जा सकता है।

$$p1V_1 = p2V_2$$

किन्हीं तीन चरों का मान जान कर चौथे का मान निकाला जा सकता है।

बॉयल के नियम को

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

(T, n स्थिर) लिखकर भी दर्शाया जा सकता है।

p_1 व p_2 के लिए कोई भी एक जैसी दाब की इकाई और V_1 व V_2 के लिए एक जैसी आयतन की इकाईयों का उपयोग किया जा सकता है।

उदाहरण 2.1 : नियत तापमान पर, 0.720 bar दाब पर एक गैस का आयतन 200mL है। इस पर 0.900 bar का बाहरी दाब लगाया जाता है। गैस का बदला हुआ आयतन कितना होगा?

हल

चूंकि परिमाण और तापमान बदला नहीं गया है, इसलिए बॉयल का नियम लागू किया जा सकता है।

$p1V_1 = p2V_2$

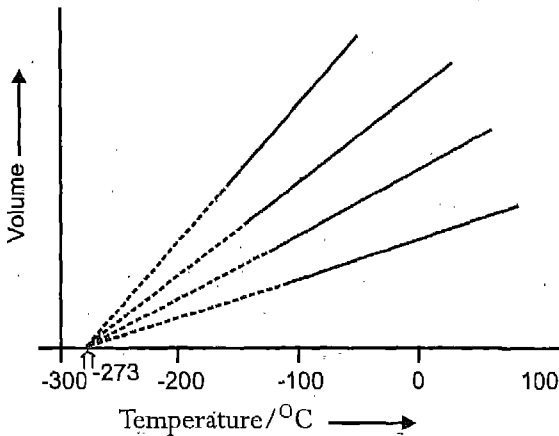
या $p1/p2 = V_2/V_1$ इन मानों का उपयोग करने पर हम पाते हैं 0.720 bar/0.900 bar = V_2/200 mL

या $V_2 = \frac{720}{900} \times 200\,\text{mL} = 160\,\text{mL}$

साइकिल का पंप, ऐनीरोयड बैरोमीटर और टायर प्रेशर गेज जैसे दैनिक जीवन में काम आने वाले कई उपकरणों के उपयोग में बॉयल का नियम लागू होता है।

2.3.2 चार्ल्स का नियम

1787 में फ्रांसीसी वैज्ञानिक जाक्स चार्ल्स ने पाया कि नियत दाब पर निश्चित परिमाण की गैस, तापमान बढ़ने पर विस्तारित होती है।

चार्ल्स ने वायुमंडलीय दाब पर गैस के विभिन्न परिमाणों के लिए आंकड़े इकट्ठे किए और आयतन को तापमान (°C) के सापेक्ष आलेखित किया। बहिर्वेशित करने पर ये सभी आलेख तापमान अक्ष को एक ही बिन्दु –273°C पर काटते है, जहां आयतन शून्य होता है (चित्र 2.7)। चार्ल्स ने निष्कर्ष निकाला कि इस तापमान पर सभी गैसों का आयतन शून्य हो सकता है और इसके नीचे आयतन ऋणात्मक होगा। चार्ल्स को यह समझ थी कि वास्तव में आयतन शून्य और ऋणात्मक नहीं हो सकते। इसलिए उन्होंने सोचा कि –273°C न्यूनतम संभव तापमान है और इसे उन्होंने परम शून्य कहा।

चित्र 2.7 चार्ल्स का नियम : V सापेक्ष t°C का आलेख

चार्ल्स के नियम को इस तरह व्यक्त किया जा सकता है: *नियत दाब पर गैस का निश्चित परिमाण का आयतन उसके परम तापमान के समानुपाती होता है।*

अर्थात्, $V \propto T$ या V/T = नियतांक (n, p स्थिर)

चार्ल्स ने यह भी पाया कि यदि दाब स्थिर रखा जाए तो गैस की दी गई मात्रा का आयतन तापमान के साथ रैखिक अनुपात में बढ़ता है।

$V = V_0(1 + \alpha t)$ और $V - V_0 = V_0 \alpha t$

यदि तापमान को सेल्सियस मापक्रम में मापा जाए और 0°C पर आयतन V हो, तो देखा जाता है कि $\alpha = \frac{1}{273}$ (चित्र 2.8) तब तापमान T पर आयतन होगा

$$V_T = V_0\left(1 + \frac{t}{273}\right) = V_0\left(\frac{273 + t}{273}\right)$$

$V_T = \frac{V_0}{273}T$ जहां $T = 273 + t$, केल्विन मापक्रम में तापमान है, जिसका शून्य बिंदु –273°C पर है। परम या केल्विन मापक्रम में तापमान निकालने के लिए हम सेल्सियस मापक्रम में तापमान में 273.15 जोड़ते हैं। सरलता के लिए 273.15 को 273 पूर्णांकित करते हैं। जब भी दाब और आयतन का प्रयोग किया जाता है, तब सदैव तापमान को K में व्यक्त किया जाता है।

इसलिए चार्ल्स के नियम को इस प्रकार भी व्यक्त किया जा सकता है: *नियत दाब पर तापमान में 1° की वृद्धि या कमी से गैस की निश्चित मात्रा के आयतन में उसके 0° C ताप पर आयतन के $\frac{1}{273}$ भाग की वृद्धि या कमी होती है।*

बॉयल के नियम की भांति चार्ल्स के नियम का पालन भी केवल आदर्श गैसें ही करती हैं परन्तु नाइट्रेजन, आक्सीजन एवं उनके मिश्रण बहुत कम दाब एवं उच्च ताप पर चार्ल्स के नियम का पालन करते हैं।

चित्र 2.8 तापमान के साथ गैस के आयतन में परिवर्तन (n, p स्थिर)

उदाहरण 2.2

नियत दाब पर 600mL वायु का तापमान यदि 27°C से 47°C तक बढ़ाया जाता है तो आयतन में कितनी वृद्धि होगी?

हल :
चूंकि दाब एवं परिमाण स्थिर है अतः चार्ल्स का नियम लागू होगा, $\frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2}{T_2}$ या $V_1 = \frac{T_1}{T_2}\times V_2$

$$V_1 = \frac{320\text{K}}{300\text{K}}\times 600\,\text{mL} = 640\,\text{mL}$$

हवा के आयतन में वृद्धि = 640 – 600 = 40 mL

तापमान के साथ दाब का परिवर्तन :
नियत आयतन की निश्चित परिमाण की गैस का दाब उसके तापमान के साथ परिवर्तित होता है,

$p \propto T$ (n, v स्थिर)

या $\frac{p}{T}=$ नियतांक

या $\frac{p_1}{T_1}=\frac{p_2}{T_2}$

2.3.3 संयुक्त गैस समीकरण

p, V और T – इन तीन चरों के बीच संबंध दर्शाने के लिए बॉयल और चार्ल्स के नियमों को संयुक्त किया जाता है। मान लिया जाए कि एक पात्र में निश्चित मात्रा की गैस का आयतन V_1, दाब p_1 और तापमान T_1 है। तापमान और दाब को क्रमशः T_2 और p_2 में बदलने पर, गैस का आयतन V_2 हो जाता है। इस परिवर्तन को दो पदों में किया जा सकता है।

पद I : तापमान को T_1 पर नियत रखा जाए, दाब बदल कर p_2 कर दिया जाए और गैस का आयतन V हो जाता है।

पद II : दाब का मान p_2 नियत रखा जाए और तापमान T_1 से बदलकर T_2 कर दिया जाए, गैस का अंतिम आयतन V_2 हो जाता है।

पहले पद में समतापी परिवर्तन हो रहा है। इस प्रक्रिया में बॉयल के नियम का पालन होता है,

इसलिए, $p_1V_1 = p_2V$ (T_1 स्थिर)

दूसरे पद में दाब स्थिर रहता है, प्रक्रिया में चार्ल्स के नियम का पालन होता है।

इसलिए $\frac{V}{T_1}=\frac{V_2}{T_2}$ (p_2 स्थिर)

या $V = V_2\times\frac{T_1}{T_2}$

'V' के लिए प्रतिस्थापित कर, हम पाते हैं

$$p_1V_1 = p_2V_2\frac{T_1}{T_2}$$

अथवा $\frac{p_1V_1}{T_1}=\frac{p_2V_2}{T_2}$

उपर्युक्त संबंध को संयुक्त गैस नियम कहते हैं। किन्हीं पांच चरों का मान जानकर छठे का मान निकाला जा सकता है।

2.3.4 आवोगाद्रो का नियम

आवोगाद्रो के नियम के अनुसार : **दिए गए ताप व दाब पर गैस का आयतन गैस के परिमाण का समानुपाती होता है,** अर्थात्

$V \propto n$ (p तथा T स्थिर)

या V = नियतांक n

'n' वस्तु का परिमाण है। 1811 में आमेदेओ आवोगाद्रो ने उपर्युक्त अवलोकन का इस वक्तव्य में समान्यीकरण किया : **समान परिमाण के पदार्थ वाली सभी गैसें एक ही तापमान व दाब पर एक ही जैसा आयतन ग्रहण करती हैं।** अब यह सर्वविदित है कि 0°C और 1 बार दाब पर किसी भी गैस के 1 मोल का आयतन $22.7\times10^{-3}\text{m}^3$ या 22.7 L होता है। यह भी निष्कर्ष निकलता है कि एक ही तापमान और दाब पर सभी गैसों के आण्विक आयतन Vm का एक ही मान होता है। गैस का कुल आयतन V, nVm के बराबर होता है। जहां n गैस के मोलों की संख्या है।

आवोगाद्रो ने अपने वक्तव्य का और सामान्यीकरण किया कि किसी भी पदार्थ के 1 मोल में 6.022×10^{23} कण (अणु, परमाणु या अन्य कण) होते हैं। आवोगाद्रो की संख्या, N_A, नामक यह संख्या एक महत्वपूर्ण मूलभूत संख्या है। कणों की संख्या, मोल संख्या और आवोगाद्रों की संख्या में संबंध की चर्चा एकक 1 में हो चुकी है।

उदाहरण 2.3

2.8g नाइट्रोजन गैस में नाइट्रोजन के अणुओं की संख्या की गणना कीजिए।

हल :

नाइट्रोजन की मोल संख्या $= \frac{2.8}{28} = 0.1$ मोल

नाइट्रोजन अणुओं की संख्या

0.1 मोल $\times 6.022\times10^{23}$ मोल$^{-1}$ $= 6.022\times10^{22}$

2.3.5 आदर्श गैस समीकरण

तापमान व दाब की सभी स्थितियों में बॉयल का नियम और चार्ल्स का नियम पालन करने वाली परिकल्पित गैस को आदर्श गैस कहते हैं। निम्न दाब व उच्च ताप पर नाइट्रेजन, आक्सीजन जैसी सभी गैसें आदर्श गैस जैसा व्यवहार प्रदर्शित करती है, जब अंतराअणुक बल नगण्य होते हैं।

अब हम p, V, T और n, इन चार चरों का संयोजन कर एकमेव समीकरण प्राप्त करेंगे। गैस का आयतन निम्न दर्शाए तरीके से n, T और p के साथ परिवर्तित होता है।

$V \propto n$ [p, T नियत] आवोगाद्रो का नियम

$V \propto T$ [n, p नियत] चार्ल्स का नियम

$V \propto \frac{1}{p}$ [n, T नियत] बॉयल का नियम

संयुक्त गैस नियम इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$V \propto \frac{nT}{p}$ या $pV \propto nT$ या $pV = nRT$

जहां R अनुपातिक स्थिरांक है। इस समीकरण को आदर्श गैस समीकरण कहते हैं और R को आण्विक गैस स्थिरांक कहते हैं।

पिछले समीकरण से हम जान चुके हैं कि $R = pV/nT$। हमें यह भी पता है कि 1 bar दाब व 273.15K तापमान पर गैस का 1 मोल, $22.7\text{L} = 22.7\times10^{-3}\ \text{m}^3$ आयतन घेरता है। उपर्युक्त समीकरण में ये मान प्रतिस्थापित कर हम पाते हैं कि

$$R = \frac{10^5\text{Pa}\times22.7\times10^{-3}\text{m}^3}{1\text{ मोल}\times273.15\text{K}} = \frac{10^5\text{Nm}^{-2}\times22.7\times10^{-3}\text{m}^3}{1\text{ मोल}\times273.15\text{K}}$$

$= 8.314$ J मोल$^{-1}$ K^{-1} (चूँकि Nm = J)

उदाहरण 2.4

अगर समुद्र तट स्तर पर 0°C पर किसी गैस का घनत्व 1.29 kg m^{-3} है, इसकी आण्विक मात्रा कितनी होगी? (दाब 1 bar के बराबर मान लीजिए) :

हल :

$pV_m = RT$ या $p.\frac{M}{d} = RT$ या $M = \frac{dRT}{p}$

$$= \frac{1.29\text{kg m}^{-3}\times8.314\text{NmK}^{-1}\text{ मोल}^{-1}\times273.15\text{K}}{1.0\times10^5\text{Nm}^{-2}(\text{या Pa})}$$

$$= \frac{1.29\times8.314\times273.15\text{kg मोल}^{-1}}{1\times10^5}$$

$= 0.0293$ kg मोल$^{-1}$ या आण्विक मात्रा $= 29.3$g मोल$^{-1}$

2.3.6 डाल्टन का आंशिक दाब का नियम

अभी तक हमने केवल शुद्ध गैसों पर विचार किया था। अब हम अन्योन्य क्रिया विहिन गैसों के मिश्रण पर विचार करेंगे। किसी पात्र में परस्पर मिश्रित दो गैसें, जैसे नाइट्रोजन और आक्सीजन का मिश्रण है। दोनों गैसें संपूर्ण पात्र को घेरने के लिए एक ही तरह से फैलेंगी और तब मिश्रण का दाब प्रत्येक गैस के दाब के जोड़ के बराबर होगा। किसी एक गैस द्वारा लगाए गए दाब को उसका आंशिक दाब कहते हैं। यदि मिश्रण में p_{O_2} और p_{N_2} अलग-अलग गैसों के दाब हैं तो मिश्रण का

दाब $= p_{\text{कुल}} = p_{O_2} + p_{N_2}$

डाल्टन के आंशिक दाब के नियम को इस तरह व्यक्त किया जा सकता है : परस्पर निष्क्रिय गैसों के मिश्रण द्वारा लगाया गया कुल दाब आंशिक दाबों के जोड़ के बराबर होता है।

$p_{\text{कुल}} = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots$ (T और V स्थिर) जहां p_1, p_2, p_3 क्रमशः 1, 2 व 3 घटकों के आंशिक दाब हैं। वायु परस्पर निष्क्रिय गैसों का मिश्रण है, इसलिए वायु द्वारा लग रहा दाब इसके घटकों के आंशिक दाब का जोड़ है।

उदाहरण 2.5

27°C पर 2.5 L के फ्लास्क में सल्फर डाइ-ऑक्साइड और नाइट्रोजन गैसों में प्रत्येक के 0.25 मोल हैं। प्रत्येक गैस द्वारा लग रहे आंशिक दाब की और कुल दाब की गणना कीजिए।

हल :

सल्फर डाइ-ऑक्साइड का आंशिक दाब

$p_{SO_2} = nRT/V$

$$= \frac{0.25 \text{ मोल} \times 8.314 \text{ J मोल}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300\text{K}}{2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3}$$

$= 2.49 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2} = 2.49 \times 10^5 \text{ Pa}$

इसी प्रकार $p_{N_2} = 2.49 \times 10^5 \text{ Pa}$

अब डाल्टन के नियमानुसार

$p_{\text{कुल}} = p_{N_2} + p_{SO_2}$

$= 2.49 \times 10^5 \text{ Pa} + 2.49 \times 10^5 \text{ Pa}$

$= 4.98 \times 10^5 \text{ Pa}$

मोल प्रभाज के संदर्भ में आंशिक दाब

मिश्रण के घटकों के सांद्रण को मोल प्रभाज के रूप में व्यक्त किया जाता है। मोल प्रभाज, किसी मिश्रण में घटक के परिमाणु को कुल परिमाण के अंश के रूप में परिभाषित करता है। यदि मिश्रण के n मोल में घटक के n_1 मोल उपस्थित हैं, तो पदार्थ का मोल प्रभाज $\chi_1 = \frac{n_1}{n}$

यदि सल्फर डाइ-ऑक्साइड और नाइट्रोजन के मिश्रण में नाइट्रोजन का आंशिक दाब p_{N_2} है, तो

$p_{N_2} = n_{N_2} \times \frac{RT}{V}$ (n_{N_2} को नाइट्रोजन की मोल संख्या पढ़ें)

और $p_{\text{मिश्रण}} = (n_{N_2} + n_{SO_2})\frac{RT}{V}$

विभाजित करने पर हम पाते हैं,

$$\frac{p_{N_2}}{p_{\text{मिश्रण}}} = \frac{n_{N_2}}{(n_{N_2} + n_{SO_2})} = \chi_{N_2}$$

या $p_{N_2} = \chi_{N_2} \times p_{\text{मिश्रण}}$

अर्थात् मिश्रण में नाइट्रोजन का आंशिक दाब नाइट्रोजन के मोल प्रभाव और मिश्रण के कुल दाब के गुणनफल के बराबर है।

डाल्टन के आंशिक दाब के नियम का अनुप्रयोग

ऊंचाई के साथ वायु के दाब में कमी आती है। इसीलिए बहुत ऊंचाई पर उड़ते हुए जेट हवाई जहाजों में केबिन में दाब बढ़ाना पड़ता है, ताकि आक्सीजन का आंशिक दाब बढ़कर सामान्य श्वसन जैसा हो जाए। यही कारण है कि ऊंचे पर्वतों पर चढ़ते हुए पर्वतारोहियों को आक्सीजन के सिलिंडर ले जाने पड़ते हैं। प्रयोगशाला में कई गैसों को पानी के अधोमुखी विस्थापन से इकट्ठा किया जाता है।इस तरह एकत्रित गैस में वाष्पीकृत जल के अणु भी होते हैं। इन जल के अणुओं द्वारा लगाया गया दाब पानी के तापमान पर निर्भर करता है। एकत्रित गैस मिश्रण में जल के आंशिक दाब को **वाष्प दाब** कहते हैं और यह उस तापमान पर जल के वाष्प के दाब के बराबर होता है। सारणी 2.2 में विभिन्न तापमानों पर जल का वाष्पदाब प्रदर्शित है। प्रेक्षित दाब से वाष्प दाब घटाकर शुष्क गैस का दाब निकाला जाता है।

$p_{\text{शुष्क गैस}} = p_{\text{प्रेक्षित}} -$ वाष्प दाब

सारणी 2.2 तापमान के फलन के रूप में जल का वाष्प दाब

तापमान / K	दाब / bar	तापमान / K	दाब / bar
273.15	0.0060	295.15	0.0260
283.15	0.0121	297.15	0.0295
288.15	0.0168	299.15	0.0331
291.15	0.0204	301.15	0.0372
293.15	0.0230	303.15	0.0418

2.3.7 ग्राह्म का निःसरण/विसरण का नियम

किसी पात्र में अन्य गैसों की उपस्थिति के बावजूद एक गैस के प्रसारित होकर समस्त उपलब्ध स्थान ग्रहण कर लेने को विसरण कहते हैं। रसोई में वायु में से सुगंध वाले अणुओं के विसरण के कारण ही आपको आसपास भोजन की सुगंध मिलती है।

निःसरण एक ऐसी प्रक्रिया है जिसमें पात्र के एक कक्ष से उसमें छोटे से छिद्र द्वारा दाब पर गैस निकलती है। पंचर हुए टायर से हवा का निकलना, कणित्र से इत्र के अणुओं का निकलना – ये निःसरण के उदाहरण हैं। निःसरण की प्रक्रिया के बाद हमेशा विसरण की प्रक्रिया होती है।

थामस ग्राह्म ने देखा कि हल्की गैसें भारी गैसों की तुलना में अधिक तेजी से विसरित होती है। वर्ष 1831 में, उसने निःसरण का नियम सुझाया इस नियम के अनुसार तापमान व दाब की एकरूप स्थितियों में गैस की निःसरण की दर उसके घनत्व के वर्गमूल का व्युत्क्रमानुपाती होती है।

इसलिए निःसरण दर $\propto \sqrt{\frac{1}{d}}$

या निःसरण दर $= k\sqrt{\frac{1}{d}}$, जहां k अनुपातिक नियतांक है।

या निःसरण दर $\times \sqrt{d} = k$

अगर एक ही छिद्र से, एक ही तापमान व दाब पर d_1 और d_2 घनत्व की दो गैसों के एक ही आयतन V_m के प्रवाह के लिए क्रमशः t_1, t_2 समय लगता है, तो परिभाषा के अनुसार

$$\text{निःसरण की दर} = \frac{\text{आयतन}}{\text{समय}}$$

$r_1 = V_m / t_1$
$r_2 = V_m / t_2$
विभाजित करने पर

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \left(\frac{d_2 V_m}{d_1 V_m}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{\frac{1}{2}}, \; (dV_m = M)$$

जहां M_1 व M_2 दो विभिन्न गैसों की आण्विक मात्राएं हैं।

उदाहरण 2.6

अमोनिया और हाइड्रोजन क्लोराइड, दो गैसों में कौन सी तेजी से विसरित होगी? और किस अनुपात से?

हल :

$$r_{NH_3}/r_{HCl} = (M_{HCl}/M_{NH_3})^{1/2}$$

$$= (36.5/17)^{1/2} = 1.46 \text{ या } r_{NH_3} = 1.46\, r_{HCl}$$

अतः अमोनिया हाइड्रोजन क्लोराइड गैस की अपेक्षा 1.46 गुणा ज्यादा तेजी से विसरित होगी।

समस्थानकों और अन्य गैसीय मिश्रणों का पृथक्करण इस मूल नियम पर आधारित है। यह नियम आण्विक मात्रा निकालने की विधि भी प्रदान करता है।

2.4 गैस का अणुगति मॉडल

अब तक हमने गैसों के स्थूल गुणधर्मों और उनके परस्पर संबंधों का विभिन्न गैस नियमों के रूप में अध्ययन किया है। परन्तु गैस नियम गैसों के वास्तविक स्वरूप के संबंध में व्याख्या नहीं करते। उदाहरण के लिए, चार्ल्स का नियम हमें बतलाता है कि किसी दी हुई मात्रा के गैस का आयतन उसके परम तापमान के समानुपाती है, पर यह हमें यह नहीं बतलाता कि ऐसा क्यों है? इस प्रश्न का उत्तर देने के लिए एक मॉडल पर आधारित सिद्धांत सुझाया गया है। अगर किसी विशेष मॉडल के आधार पर मिले **सैद्धांतिक** निष्कर्ष प्रायोगिक अवलोकनों के साथ ताल मेल रखते हों तो इससे पता चलता है कि मॉडल वास्तविकता के अनुकूल है। किसी गैस के बारे में विभिन्न प्रायोगिक प्रेक्षणों की व्याख्या देने वाला सिद्धांत अणुगति मॉडल पर आधारित है। इसमें यह मान लिया जाता है कि सभी पदार्थ एक ही प्रकार के परमाणुओं व अणुओं से बने हैं, जो निरंतर गतिशील है।

2.4.1 मॉडल की अभिग्रहीत धारणाएं

अणुगति सिद्धांत गैस के सूक्ष्म स्तर के मॉडल पर आधारित है। इस मॉडल पर आधारित घोषणाएं और गणनाएं प्रायोगिक अवलोकनों के अनुकूल हैं, इससे मॉडल की बुनियादी सटिकता स्थापित होती है। इस मॉडल की अभिग्रहीत धारणाएं निम्नलिखित हैं।

(i) गैस में m मात्रा वाले एक ही प्रकार के अणुओं की विशाल संख्या है। इनके बीच के स्थानों की तुलना में इन अणुओं का आकार अत्यंत छोटा होता है। इसलिए अणुओं को बिन्दुआकार की मात्राएं माना जाता है।

(ii) अणुओं के बीच आकर्षण बल नहीं के बराबर होता है, अतः ये अणु स्वच्छंद चलायमान है।

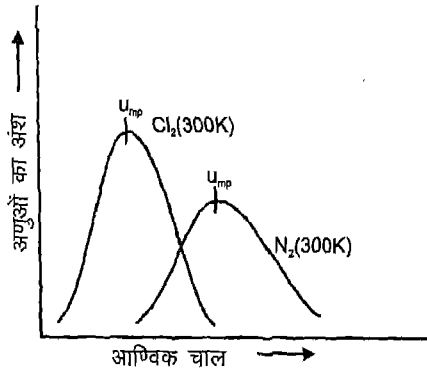
(iii) अणु निरंतर यादृच्छ हैं तथा आपस में एवं पात्र की दीवारों से टकराते हैं। टकराने पर इनकी गति की दिशा परिवर्तित होती है। इन टकराहटों को प्रत्यास्थ टकहराटें कहते हैं, जिसमें सभी अणुओं की ऊर्जा और आवेग संरक्षित रहते हैं। अप्रत्यास्थ टकहारटों में ये राशियां संरक्षित नहीं रहतीं।

(iv) गैस का दाब अणुओं की पात्र की दीवारों के साथ टकराहटों का परिणाम है।

(v) टकराहट करने वाले अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा तापमान के समानुपाती होती है।

2.4.2 अणुगतियों का विवरण

गैस में अणुओं की एक विशाल संख्या है जो निरंतर आपस में तथा पात्र की दीवारों से टकराते रहते हैं जिससे उनकी चाल और गतिज ऊर्जा में परिवर्तन होता रहता है इसलिए किसी भी समय पर गैस के विभिन्न अणुओं की विभिन्न चालें

होती हैं, अतः भिन्न गतिज ऊर्जाएं होती हैं। अणुओं की गतिओं का परास बहुत अधिक होता है। यद्यपि आण्विक गति में निरंतर परिवर्तन होता है किन्तु किसी दिए हुए तापमान पर किसी विशिष्ट चाल वाले अणुओं की संख्या का अंश नियत रहता है। यह चालों का वितरण जाना जाता है। यह **माक्सवेल बोल्तजमान वितरण नियम** के नाम से भी जाना जाता है क्योंकि उन्होंने इस वितरण को सबसे पहले सुझाया था। इस वितरण में अधिकतम मान अणुओं की बहुलांश चाल को इंगित करता है। और इसे अधिकतम संभाव्य चाल u_{mp} (Most Probable Speed) कहा जाता है। चित्र 2.9 में विशिष्ट तापमान पर कलोरीन व नाइट्रोजन के अणुओं की चालों का वितरण दर्शाया गया है। इस वक्र में उच्चतम बिन्दु सर्वाधिक संभाव्य चाल दर्शाता है। किसी निर्दिष्ट तापमान पर गैस के अणुओं की सर्वाधिक संभाव्य चाल उनकी मात्रा पर भी निर्भर करती है। अपेक्षाकृत हल्के नाइट्रोजन के अणु भारी क्लोरीन अणुओं की तुलना में तीव्रगति से चलते हैं।

चित्र 2.9 300K पर क्लोरीन और नाइट्रोजन के लिए आण्विक चालों का वितरण

चित्र 2.10 में तीन भिन्न तापमानों पर कार्बन-डाइऑक्साइड के अणुओं की गति के वितरण की तापमान पर निर्भरता दर्शाई गई है। विभिन्न वक्रों से यह स्पष्ट है कि अपेक्षाकृत अधिक गति वाले अणुओं का अंश तापमान में वृद्धि के साथ बढ़ता रहता है। उच्च तापमान पर अधिकतम संभाव्य चाल भी बढ़ती रहती है। अधिकतम संभाव्य चाल के अतिरिक्त हम औसत और वर्ग-माध्य-मूल चाल को भी परिभाषित करेंगे। जैसा कि इसके नाम से ही स्पष्ट है, औसत चाल से तात्पर्य अणुओं की चालों के औसत से है।

$$u_{av} = \frac{u_1 + u_2 + u_3 + \ldots + u_n}{n}$$

यहाँ u_{av} सभी अणुओं की चालो की औसत है।

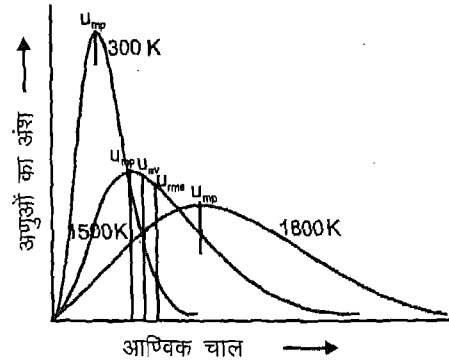
वर्ग – माध्य – मूल चाल

वर्ग–माध्य–मूल चाल निम्न संबंधों द्वारा परिभाषित होती है

$\overline{u^2} = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \ldots + u_n^2}{n}$ तथा वर्ग माध्य मूल चाल

$u_{rms} = \sqrt{\overline{u^2}}$, अणुओं की गति के वेग के औसत का वर्गमूल है। गैस के अणु की औसत गति उसकी औसत गतिज ऊर्जा की सीधी माप है। इन तीन चालों का संबंध निम्न प्रकार से है,

$\mathbf{u_{rms} > u_{av} > u_{mp}}$

$\mathbf{u_{mp} : u_{av} : u_{rms}}$ :: 1 : 1.128 : 1.224

चित्र 2.10 भिन्न तापमानों पर कार्बनडाइआक्साइड की आण्विक गतियों का वितरण

2.4.3 अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा

बाक्स 2.1 में इस मॉडल पर आधारित गैस का निकाला गया दाब इस तरह है :

$$p = \frac{1}{3}(N/V)\, m\, \overline{u^2}$$

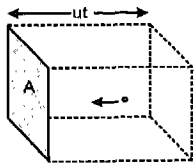
उपर्युक्त संबंध और गैस नियमों का उपयोग कर अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा, $\frac{1}{2}m\overline{u^2}$, और गैस के तापमान, T के बीच एक संबंध निकाला जा सकता है। इस तरह हम पाते हैं,

$PV = RT$ (एक मोल गैस के लिए)

या $\frac{1}{3}N_A m\overline{u^2} = RT$ (एक मोल गैस के लिए $N = N_A$ आवोगाद्रो नियतांक)

या $\frac{1}{2}m\overline{u^2} = \frac{3}{2}RT/N_A = \frac{3}{2}kT$ ($k = \frac{R}{N_A}$, बोल्तजमान नियतांक)

अर्थात् अणु की औसत स्थानांतरीय गतिज ऊर्जा, $\frac{3}{2}kT$ गैस के तापमान की समानुपाती है। साथ ही साथ प्रति मोल गैस की औसत ऊर्जा $\frac{3}{2}RT$ है।

बॉक्स 2.1 एक आदर्श गैस का दाब

चित्र 2.x ut लम्बाई का काल्पनिक बॉक्स

यदि मान लिया जाए कि गैस में अणु u मान की चाल से चल रहे हैं, तो ut मान की लंबाई के काल्पनिक बाक्स के अंदर ही अणु A क्षेत्रफल की दीवार से टकरा सकता है, मान लें कि m मात्रा का और u की गति से चल रहा अणु A क्षेत्रफल की दीवार पर mu संवेग से समकोण बनाता हुआ टकराता है। बराबर और विपरीत दिशा का संवेग अणु को रोक सकता है। परन्तु अणु दीवार से टकराकर mu संवेग सहित विपरीत दिशा की ओर चल पड़ता है। यदि इस टक्कर को प्रत्यास्थ मानें, यानी ऊर्जा या संवेग में कोई ह्रास नहीं हुआ, संवेग में परिवर्तन की दर –2mu के बराबर होती है।

किसी भी प्रत्यास्थ टक्कर में संवेग का संरक्षण जरूरी है। अर्थात् *दीवार के संवेग में परिवर्तन + अणुओं के संवेग में परिवर्तन = शून्य*।

इसलिए दीवार के संवेग में परिवर्तन 2mu है। अणु दीवार को 2mu का संवेग देता है। 2mu का यह संवेग परिवर्तन t समय में हुआ है।

बल = संवेग में परिवर्तन की दर

दीवार पर लगा बल $= \frac{2mu}{t}$

u मान की चाल से चल रहा अणु t समय में ut दूरी तय करेगा। ut दूरी से दूर कोई भी अणु दीवार से नहीं टकराएगा। पर इस काल्पनिक स्थान ut में उपस्थित सभी अणु दीवार से टकराएंगे।

यदि प्रति इकाई आयतन में अणुओं की संख्या $\frac{N}{V}$ है, तो $\left(\frac{N}{V}\right)Aut$ इस स्थान में दीवार से टकराने वाले अणुओं की कुल संख्या होगी। दीवार पर लगा बल अणुओं की इस संख्या द्वारा दीवार से टकराते हुए लगा बल होगा।

दीवार पर लगा बल $= \frac{2mu}{t} \times \frac{N}{V}Aut = 2\left(\frac{N}{V}\right)mu^2 A$

अब यदि काल्पनिक सतह की तस्वीर को हम देखें, ऐसी कुल 6 दीवारें हैं, जहां अणु टकरा सकता है। औसतन अणुओं की कुल संख्या का छठा भाग ही एक दीवार से टकरा सकते हैं। यानि हमारी गणना से निकाले मान का छठा भाग ही बल का सही मान होगा।

बल $= \frac{2Nmu^2 A}{V.6} = \frac{1}{3V}Nmu^2 A$

दाब $= p = \frac{F}{A} = \frac{1}{3V}Nmu^2$

अब चूंकि सभी अणु एक ही चाल से नहीं चलते, उनके संवेग में परिवर्तन और उनके द्वारा लगाए बल का औसत निकाला जाना चाहिए। औसत को दर्शाने के लिए u^2 के ऊपर एक रेखा का उपयोग किया जाना है, जैसे $\overline{u^2}$। आदर्श गैस के दाब का अंतिम समीकरण होगा $p = \frac{1}{3}\frac{N}{V}m\overline{u^2}$। यहाँ पर $\overline{u^2}$ वर्ग-माध्य-मूल चाल है।

2.4.4 अणुगति मॉडल के आधार पर गैस नियमों की व्याख्या

अब हम देखें कि अणुगति मॉडल विभिन्न गैस नियमों की व्याख्या कैसे करता है।

(i) बॉयल का नियम : अणुगति मॉडल में यह माना जाता है कि गैस का दाब पात्र की दीवारों के साथ गैस के अणुओं की टक्करों की वजह से है। इन टक्करों की आवृत्ति में वृद्धि के साथ दाब बढ़ता है। गैस के आयतन में कमी से $\frac{N}{V}$ के मान में वृद्धि होती है, जो कि उपर्युक्त मॉडल के अनुसार दाब के समानुपाती है। इसलिए गैस के आयतन को कम करने पर दाब बढ़ता है, या अन्य शब्दों में दाब आयतन का व्युत्क्रमानुपाती है। हम यह सिद्ध कर चुके हैं कि

$$\frac{1}{2}m\bar{u}^2 = 3kT$$

तथा $p = \frac{1}{3}\left(\frac{N}{V}\right)m\bar{u}^2$ या $p = \frac{2}{3}\left(\frac{N}{V}\right)\frac{1}{2}m\bar{u}^2$

$$= \frac{2}{3}\left(\frac{N}{V}\right)\left(\frac{3}{2}\right)kT \text{ या } pV = NkT \text{ या } p \propto \frac{1}{V}$$

यह समीकरण दर्शाता है कि नियत तापमान पर निश्चित संख्या (निश्चित द्रव्यमान के समतुल्य $n = \frac{N}{N_A}$) के अणुओं वाली गैस का दाब आयतन का व्युत्क्रमानुपती होता है।

(ii) चार्ल्स का नियम : उपरोक्त संबंध $pV = NKT$ दर्शाता है कि स्थिर दाब और गैस के स्थिर परिमाण $n = \frac{N}{N_A}$ के लिए, आयतन तापमान का समानुपाती है, जो चार्ल्स के नियम का प्रकथन है।

(iii) डाल्टन का नियम : यह माना गया है कि गैस के अणुओं के बीच किसी प्रकार का आकर्षक बल नहीं है। यह बात अन्योन्य निष्क्रिय गैसों के साथ होने के व्यवहारों पर सही होती है। निर्दिष्ट पात्र में प्रत्येक अणु का व्यवहार दूसरे अणुओं से स्वतंत्र होता है। गैसीय मिश्रण के प्रत्येक घटक का दाब उसके द्रव्यमान या उसके अणुओं की संख्या पर ही निर्भर करता है। इसलिए मिश्रण का कुल दाब घटक गैसों के आंशिक दाबों का योग होता है।

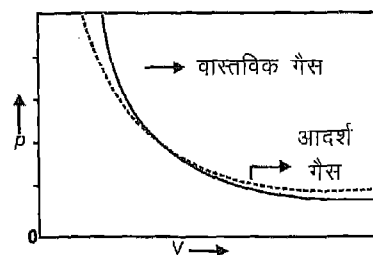
(iv) ग्राह्म का नियम : समान तापमान पर सभी गैसों की औसत गतिज ऊर्जा समान होती है। इसलिए दो गैसों में जिस गैस की आण्विक मात्रा कम होगी, उसकी चाल अधिक होती है, और इस तरह उसका विसरण/निःसरण तेज होगा।

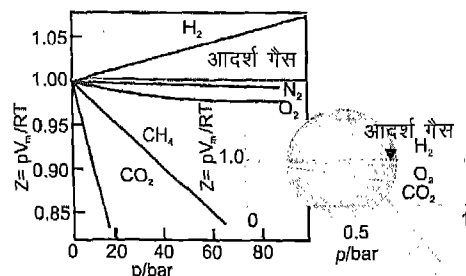
2.5 वास्तविक गैसें

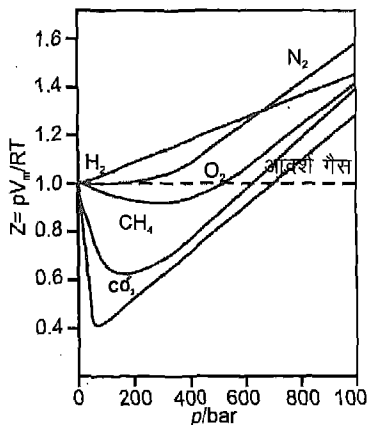
नाइट्रोजन, आक्सीजन, कार्बनडाईआक्साइड सर्वविदित गैसे हैं। इन्हें वास्तविक गैसें कहते हैं। प्रायोगिक तौर पर देखा गया है कि वास्तविक गैसें बॉयल के नियम, चार्ल्स के नियम का पालन निम्न दाब और उच्च ताप पर ही करती हैं। यह भी देखने योग्य है कि सभी वास्तविक गैसें उच्चदाब व निम्न तापमानों पर इन नियमों से विचलित होना शुरू करती हैं, उच्च दाब और पर्याप्त निम्नमान के तापमानों पर सभी गैसें संघनित होती हैं।

चित्र 2.11 में दिखलाई दाब-आयतन वक्र से आदर्श वास्तविक गैस का व्यवहार से विचलन परिमाणात्मक ढंग से दिखलाना कठिन है। निम्न समीकरण से परिभाषित संपीडयता गुणांक Z को परिभाषित करते हैं।

$$pV = ZnRT \text{ या } Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$$

जो आदर्श गैस के स्वरूप से विचलन का परिणात्मक विवरण दिखलाने के लिए अधिक उपयुक्त है।

चित्र 2.11 आदर्श व वास्तविक गैस के लिए दाब सापेक्ष आयतन का आलेख

चित्र 2.12 में भिन्न दाबों पर कुछ सामान्य गैसों के संपीड्यता गुणांक दर्शाए गए हैं। आर्दश व्यवहार के लिए सभी दावों एवं तापमानों पर संपीडयता गुणांक का मान एक होता है जब Z का मान एक से भिन्न हो, तो वह अनादर्श व्यवहार दर्शाता है।

चित्र 2.12 273 K पर p के फलन के रूप में z

कुछ सामान्य गैसों के लिए Z सापेक्ष p का आलेख, चित्र 2.13 कुछ बदलाव दर्शाता है। CH_4, CO_2 के लिए एक से कम Z का मान (Z<1) प्रयोग के दौरान तापक्रम पर अणुओं के बीच आकर्षक बलों के हावी होने को दर्शाता है जबकि Z का एक से अधिक (Z>1) मान अणुओं के बीच तीव्र विकर्षक बलों का हावी होना दर्शाता है।

चित्र 2.13 273 K पर कुछ गैसों के लिए संपीड़यता गुणांक में परिवर्तन

2.5.1 आदर्श गैस के व्यवहार से विचलन की व्याख्या

वास्तविक गैस के व्यवहार का आदर्श गैस के व्यवहार से विचलन मुख्यतः अणुगति सिद्धांत की दो अभिग्रहित धारणाओं के कारणों से है।

(i) अणुओं को बिंदु आकार की मात्राएं माना गया। परन्तु सभी वास्तविक अणुओं का निश्चित आयतन होता है जिसे जब गैस द्वारा घेरा आयतन कम होता है, नगण्य नहीं माना जा सकता।

(ii) यह माना गया था कि अंतराअणुक बलों का प्रभाव नहीं है तथा अणु स्वच्छंद रूप से चल रहे हैं। यह भी सत्य नहीं है, क्योंकि यदि ऐसा होता तो गैसें संघनित होकर तरल नहीं बनतीं।

गैस के अणुओं को 2.0×10^{-10}m त्रिज्या के कठोर गोलक मानने पर उनका आयतन STP पर गैस द्वारा घेरे आयतन का 0.1% ही होता है तथा 10 बार दाब पर यह 1% होता है। अतः दाब बढ़ने पर स्वच्छंद चलने-फिरने के लिए गैस के अणुओं को मिले स्थान में ह्रास होता है।

जब अंतराअणुक अन्योन्य क्रियाएं काम करना शुरू करती हैं, दाब बढ़ाने पर अणुओं के बीच औसत दूरी कम हो जाती है। पात्र की दीवारों के साथ आण्विक टक्करों की संख्या प्रभावित होती है इससे अंतराअणुक अन्योन्य क्रियाओं की अनुपस्थिति में जो दाब हो, उससे कम मान का दाब बनता है। यह देखा गया है कि 1 बार दाब पर और 0 °C तापमान पर यदि आक्सीजन गैस आदर्श व्यवहार दर्शाती तो इसका सही दबाव 1.003 बार होता। अत्यधिक कम दाब पर जब गैसों का आयतन बहुत ज्यादा होता है तो अणुओं का आयतन नगण्य माना जा सकता है। इस परिस्थिति में अणु औसतन ज्यादा दूर-दूर होते हैं तथा दूरियां अधिक होने से आण्विक अन्योन्य क्रियाएं नगण्य हो जाती हैं।

2.5.2 वास्तविक गैस का अवस्था-समीकरण

उपर्युक्त तर्कों के आधार पर, वान डर वाल्स ने एक परिवर्तित गैस समीकरण सुझाया, जो वास्तविक गैसों के व्यवहार का वर्णन करता है। गैस के एक मोल के लिए वान डर वाल्स का समीकरण इस भांति लिखा जाता है :

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

यदि V आयतन में गैस के n मोल उपस्थित हैं, तो गैस के एक मोल का आयतन $\frac{V}{n}$ होगा। इसलिए वान-डोर-वाल्स समीकरण का स्वरूप इस तरह से हो जाता है।

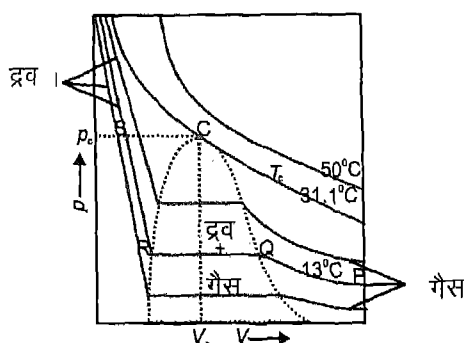
$$\left[p+a/\left(\frac{V}{n}\right)^2\right]\left[\frac{V}{n}-b\right]=RT$$

या $$\left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$$

जहां p, V व T अध्ययन की जा रही गैस के अवलोकित दाब, आयतन और तापमान है; 'a' और 'b' वान डर वाल्स प्राचल हैं जिसका मान प्रत्येक गैस के लिये अलग होता है। प्राचल 'a' और 'b' क्रमशः अंतराअणुक बलों और अणुओं के आकार का प्रतीक है।

2.6 गैसों का द्रवण और क्रांतिक बिंदु

जैसा कि पहले कहा जा चुका है पर्याप्त निम्न तापमन पर सभी गैसें संघनित होकर द्रव हो सकती हैं, यद्यपि उच्च दाब पर कार्बन-डाइ-ऑक्साइड सामान्य तापमान पर भी संघनित होती हैं। थामस ऐंड्र ने पाया कि 31.1 °C के नीचे दाब बढ़ाने से कार्बन-डाइ-ऑक्साइड द्रवित हो जाती है और यह 31.1 °C से ऊपर तापमान पर द्रवित नहीं होती – चाहे

ज्यादा दाब ही क्यों न हो। इस वजह से उन्होंने 31.1 °C को कार्बन-डाइ-ऑक्साइड का क्रांतिक बिंदु कहा। चित्र 2.14 में ऐंड्रू के आंकड़ों के अनुसार अंकित आलेखों में कार्बन-डाइ-ऑक्साइड की समतापी वक्र रेखाएं दिखाई गई हैं। क्रांतिक तापमान पर किसी गैस को द्रवित करने के लिए लगाए जाने वाला न्यूनतम दाब क्रांतिक दाब p_c, और इसके 1 मोल द्वारा ग्रहित आयतन को क्रांतिक आयतन V_c, कहा जाता है।

चित्र 2.14 C 02 के समतापी वक्र और क्रांतिक तापमान

50 °C पर कार्बन-डाइ-ऑक्साइड के समतापी वक्र आदर्श गैस जैसे दिखते हैं। तापमान कम करने पर अपेक्षित सैद्धांतिक वक्र से विचलन अपेक्षाकृत अधिक मुखर होता रहता है। 13 °C जैसे निम्न तापमान पर समतापी PQRS के तीन भाग हैं। दाब बढ़ने पर गैस का आयतन PQ रेखा के अनुसार कम होता है। P दाब में बिना किसी परिवर्तन के क्षैतिज अंश QR पर आयतन में भारी परिवर्तन होता है - जो कि द्रवण का संकेत है। 31.1 °C पर समतापी वक्र का सपाट हिस्सा बहुत ही छोटा होता है, यहां तक कि यह एक बिन्दु के बराबर सीमित हो जाता है। 31.1 °C के ऊपर सभी दाबों पर यह गैसीय अवस्था में रहता है। सामान्यत: क्रांतिक बिन्दु के नीचे गैसों को वाष्प कहा जाता है। कुछ सामान्य पदार्थों के क्रांतिक स्थिरांक सारणी 2.3 में दिए गए हैं।

सारणी 2.3 कुछ वस्तुओं के क्रांतिक स्थिरांक

द्रव	T_c/K	P_c/bar	$V_c/dm^3 mol^{-1}$
H_2	33.2	12.97	0.0650
He	5.3	2.29	0.0577
N_2	126.0	33.9	0.0900
O_2	154.3	50.4	0.0744
CO_2	304.15	73.9	0.0956
H_2O	647.1	220.6	0.0450
NH_3	405.5	113.0	0.0723

क्रांतिक बिन्दु पर गैसीय व द्रव अवस्था में वस्तु का घनत्व एक ही होता है। चाहे दाब कुछ भी हो गैस अवस्था व द्रव अवस्था में कोई अन्तर नहीं रह जाता और कोई अन्य प्रावस्था नहीं बनती। क्रांतिक तापमान के ऊपर तरल पदार्थों को पराक्रांतिक तरल कहा जाता है और ये बहुत से कार्बनिक पदार्थों को घोलने में सक्षम होते हैं, इन्हें मिश्रण के घटकों को तेजी से अलग करने के लिए प्रयोग में लाया जाता है। 31.1 °C के ऊपर और 600 बार दाब के ऊपर कार्बन-डाइ-आक्साइड का घनत्व $1g/cm^3$ होता है और यह काफी बीजों में से कैफीन निकलने के लिए उपयोग में लाई जाती है। इसका उपयोग क्लोरोफ्लोरो कार्बन यौगिकों की जगह किया जाता है, जो पर्यावरण के लिए हानिकारक माने गए हैं।

2.7 द्रव अवस्था

हम सभी जानते हैं कि ठंडा होने पर जल वाष्प द्रव जल में परिवर्तित होता है और अधिक ठंडा होने पर यह बर्फ में बदल जाता है। द्रव अवस्था गैसीय व ठोस अवस्थाओं के मध्य की अवस्था है। हमने पहले ही देखा है कि गैसीय अवस्था में अंतराअणुक अन्योन्य क्रियाएं बहुत दुर्बल होती हैं और अणु यादृच्छ गति में होते हैं इसलिए वे स्वच्छंद गतिमान रहते हैं। जब तक पात्र की दीवारों से ही टकरा कर वे वापस मुड़ नहीं जाते, अन्यथा वे गतिमान रहेंगे और गैस कोई भी आयतन घेरने में सक्षम होगी। यही कारण है कि गैसों का कोई निश्चित आयतन नहीं होता।

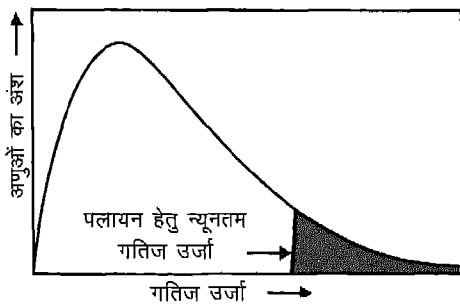
द्रवों में आण्विक अन्योन्य क्रिया प्रबल होती है इसलिये दी गई मात्रा के द्रवों, ठोस पदार्थों के समान (गैसों से भिन्न) आयतन निश्चित होता है। दूसरी ओर द्रवों के अणुओं के बीच इतनी स्वतंत्रता होती है, कि वे आसानी से प्रवाहित हो सकते हैं (ठोस पदार्थों के अणुओं से भिन्न) तथा पात्र के आकार को ग्रहण कर सकते हैं क्योंकि पड़ोसी अणुओं के बीच वान डर वाल्स दुर्बल आबन्ध टूटते एवं बनते रहते हैं। द्रव अवस्था में न तो गैस अवस्था की भाँति अणुओं में यादृच्छ गतिशीलता होती है और न ही ढोसों की भाँति सुव्यवस्था होती है (खण्ड 2.8)।

ठोस पदार्थों के अणुओं में स्थानांतरीय गति बिल्कुल नहीं होती है। आण्विक अन्योन्य क्रियात्मक ऊर्जा ऊष्मीय ऊर्जा से अधिक होती है। क्रिस्टल के अणुओं की ऊष्मीय गतिशीलता इतनी कम होती है कि वे अपनी स्थिर अवस्था के सापेक्ष केवल स्पंदन कर सकते हैं। ठोस के प्रत्येक अणु के पास

6 से 12 तक निकटतम पड़ोसी होते हैं जिसे इनकी समन्वय संख्या से जाना जाता है। द्रव अवस्था में अणुओं की समन्वय संख्या निश्चित नहीं होती है लेकिन ठोसों की अपेक्षा कुछ कम होती है। द्रवों में निकटतम पड़ोसी अणुओं के बीच की दूरी ढोसों की अपेक्षाकृत कुछ ही अधिक होती है। यही कारण है कि ढोसों के पिघलने पर बहुत कम प्रसार होता है।

वाष्प दाव, पृष्ठ तनाव तथा श्यानता द्रवों के कुछ प्रारूपिक भौतिक गुण हैं जो अन्योन्य तथा उष्मीय ऊर्जाओं के बीच स्पर्धा के कारण उत्पन्न होते हैं।

2.7.1 वाष्प दाब

हमने यह देखा कि अणुगति सिद्धांत से निकलने वाली सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण और उपयोगी धारणाओं में से एक जो अणुगति मॉडल से निकलती है वह परम तापमान पर निर्भर गतिज ऊर्जाओं और इसके परिणामस्वरूप आण्विक गतियों का वितरण का होना है। इसलिए सामान्य तापमान पर किसी भी गैस द्रव या ठोस में अणुओं का थोड़ा अंश अपेक्षाकृत उच्च गतिज ऊर्जा का है (चित्र 2.15)। इन उच्च ऊर्जा युक्त अणुओं में से कुछ द्रव सतह पर स्वतंत्र हो जाते हैं, जिससे वाष्पीकरण होता है। जब अधिक ऊर्जा संपन्न अणु निकल जाते हैं, तो औसत गतिज ऊर्जा में कमी आती है और इसके परिणामस्वरूप तापमान में गिरावट होती है। इससे स्पष्ट होता है कि वाष्पीकरण के कारण शीतलन होता है।

चित्र 2.15 गतिज ऊर्जा का वितरण

खुले पात्र में द्रव का वाष्पीकरण होता रहता है, चूंकि वाष्पीकरण से हो रही ऊर्जा-क्षति को पूरा करने के लिए द्रव परिवेश से ऊर्जा शोषित करता है। इससे औसत गतिज ऊर्जा बढ़ जाती है और वाष्पीकरण की प्रक्रिया तब तक चलती रहती है जब तक कि द्रव अदृश्य न हो जाए।

बंद पात्र में, जब द्रव की सतह के ऊपर जरा सी खुली जगह हो, वाष्पीकृत अणु वायुमंडल में नहीं जा सकते। आरंभ में वाष्प दाब बढ़ता है और फिर एक नियत मान तक आ जाता है। द्रव का आयतन आरंभ में कम होता है और एक समय अवधि के बाद नियत हो जाता है।

अधिकतर गतिज ऊर्जा वाले अणु द्रव की सतह छोड़कर वाष्प प्रावस्था में आ जाते हैं। इस अवस्था में वे पात्र की दीवारों के बीच बंधे रहते हैं। द्रव के अणुओं के निकल जाने से द्रव के आयतन में थोड़ी-सी कमी आती है। इसी बीच द्रव के ऊपर की जगह अधिकाधिक अणुओं द्वारा घेरी जाती है और इस तरह दाब बढ़ता है। यादृच्छिक गति से वाष्प अवस्था में अणुओं की गतिज ऊर्जा का पुनर्वितरण होता है। दाब में वृद्धि का अर्थ पात्र की दीवारों के साथ टक्करों की संख्या में वृद्धि है। वाष्प के अणुओं की सीमा एक ओर द्रव की सतह है, जहां अपेक्षाकृत कम गतिज ऊर्जा वाले अणु द्रव की सतह पर संघनित हो जाते हैं। इसी बीच द्रव अवस्था के अणुओं में गतिज ऊर्जा का पुनर्वितरण होता है, जिससे कुछ अधिक गतिज ऊर्जा के अणुओं का अंश बढ़ जाता है। इस तरह गैसीय प्रावस्था से द्रव प्रावस्था में अणुओं का संघनन होता है और द्रव की प्रावस्था से गैस प्रावस्था में वाष्पीकरण होता है। बंद पात्र में, द्रव और उसके वाष्प में गतिज संतुलन रहता है। इस स्थिति में वाष्प द्वारा लगाया गया दाब **संतुलन-वाष्प-दाब** कहलाता है। चूंकि वाष्प दाब गतिज घटना है, यह द्रव के परिमाण से स्वतंत्र है। यह मात्र तापमान पर निर्भर होता है। इसलिए द्रव की अवस्था का विवरण लिखते हुए वाष्प दाब के साथ तापमान बतलाना आवश्यक है।

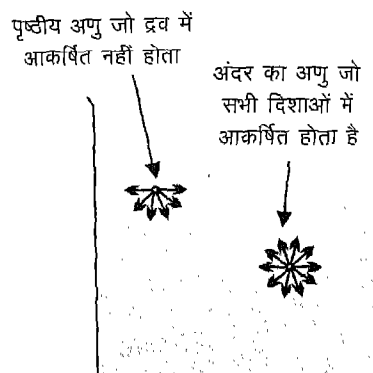
यदि द्रव का वाष्प दाब बाहरी दाब के बराबर हो, तो द्रव के तापमान को क्वथन-तापमान कहते हैं। इसलिए जब किसी स्थान की ऊंचाई बढ़ती है, जिससे बाहरी दबाव एक वायुमंडलीय दाब से कम होता है, आमतौर पर द्रवों का और खासतौर पर जल का क्वथनांक कम होता है। जल के सामान्य क्वथनांक 373.15K पर जल का वाष्प दाब 1 वायुमंडलीय दाब के बराबर होता है। अगर बाहरी दाब एक वायुमंडलीय दाब से कम है, तो जल अपेक्षाकृत कम तापमान पर उबलेगा। इसलिए पहाड़ों पर भोज्य पदार्थो के गलने में कठिनाई होती है। घरों में इस्तेमाल होने वाले प्रेशर कूकर या अस्पतालों में शल्य-उपकरणों को रोगाणु मुक्त करने के लिए इस्तेमाल होते ऑटोक्लेव में निकास पर वजन रखकर दाब को एक वायुमंडलीय दाब के ऊपर बढ़ा कर जल का क्वथनांक बढ़ाया जाता है।

2.7.2 ठोस पदार्थों का वाष्प दाब

द्रवों की तरह ठोस भी वाष्पीकृत होते हैं और वाष्प दाब दर्शाते हैं। क्रिस्टलीय ठोस में अणु अपनी साम्य अवस्था के सापेक्ष स्पंदित होते हैं और अपने निकटतम पड़ोसियों से लगातार टकराते हैं। इन टक्करों के कारण गतिज ऊर्जाओं का पुनर्वितरण होता है। ठोस की सतह पर अणुओं के एक छोटे अंश में पर्याप्त रूप से अधिक गतिज ऊर्जा होती है, जिससे वे ऊर्जा-अवरोध को पार कर सतह से मुक्त हो जातें हैं। मुक्त अणु गैसीय प्रावस्था में आ जाते हैं। ठोस के सीधे गैसीय अवस्था में जाने की इस प्रक्रिया को ऊर्ध्वपातन कहते हैं। अमोनियम क्लोराइड, आयोडीन, कपूर, ठोस कार्बन-डाइ-आक्साइड जैसी वस्तुएं सामान्य तापमान व दाब पर ऊर्ध्वपातित होती हैं। जब परिवेश का तापमान $0°C$ से कम हो, हिम ऊर्ध्वपातित होता है। बहुत ऊंचाई पर उड़ने वाले जेट विमानों से निःसृत जल वाष्प सीधे बर्फ के सूक्ष्म (क्रिस्टलों) में परिवर्तित हो जाते हैं, जो फिर धीरे-धीरे जल वाष्प में पुनर्परिवर्तित होता है। इनके बीच द्रव की अवस्था नहीं आती।

फ्रीज ड्राइंग नामक प्रक्रिया में ऊर्ध्वपातन गुणधर्म का उपयोग होता है। इसमें गीली वस्तुओं को एक वायुमंडलीय दाब पर $-10\,°C$ के नीचे ठंडा किया जाता है, जब जल के सभी अणु बर्फ में जम जाते हैं। तब इसे अल्प दाब में लाया जाता है जिससे जल अवाष्पशील घटकों को छोड़कर ऊर्ध्वपातित हो जाता है। आम प्रयोग में आने वाली इंस्टेंट कॉफी, चाय, दुग्ध-चूर्ण और कई दवाएं इसी विधि से बनाई जाती हैं।

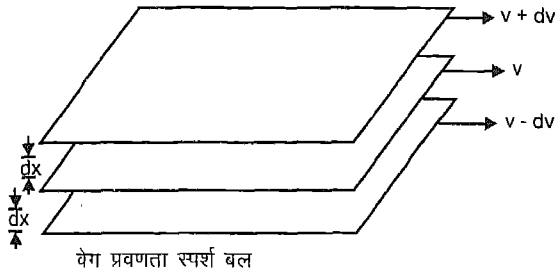
2.7.3 पृष्ठ तनाव

द्रवों के विशिष्ट गुणधर्मों में से एक पृष्ठ तनाव है। अपने वाष्प के साथ संतुलन में एक द्रव पर विचार कीजिए, द्रव अवस्था का हर अणु अपने निकटतम पड़ोसी अणुओं से प्रभावित होता है। द्रव के स्थूल आयतन में उपस्थित अणु को चारों ओर से आकर्षक बलों का अनुभव होता है। अणु पर कोई ऐसा परिणामी बल नहीं है जो उसे किसी एक दिशा में ले जाने की कोशिश करे। दूसरी ओर द्रव की सतह पर उपस्थित अणु के लिए द्रव के प्रति आकर्षण वाष्प प्रावस्था के प्रति बल से अधिक है। चित्र 2.16 में यह दर्शाया गया है। अगर द्रव की सतह का क्षेत्रफल बढ़ाया जाता है, तो द्रव प्रावस्था से अणुओं को पृष्ठीय प्रावस्था में लाना पड़ेगा। पृष्ठीय क्षेत्रफल बढ़ाने के लिए कार्य करना पड़ता है।

चित्र 2.16 पृष्ठीय अणु और द्रव के अंदर अणु पर कार्यरत बल

द्रव के पृष्ठीय क्षेत्रफल की एकांक वृद्धि के लिए प्रयुक्त ऊर्जा को पृष्ठ तनाव कहते हैं। इसे ग्रीक अक्षर γ (गामा) द्वारा दर्शाया जाता है। अन्य किसी बल की अनुपस्थिति में द्रव की सतह न्यूनतम क्षेत्रफल धारण करने की कोशिश करती है। इसलिए पृष्ठीय सतह एक ऐसी खिंची हुई झिल्ली के रूप में व्यवहार करती है, जो सिकुड़ने की प्रवृत्ति दिखलाती है। गणितीय रूप से यह दिखलाया जा सकता है कि एक दिए हुए आयतन के लिए, गोलक का क्षेत्रफल न्यूनतम होता है। जब पारे के थर्मामीटर का बल्ब टूटता है, पारा छोटे गोलाकार गोलिकाओं में फैल जाता है। शून्य में जल बिंदु पूर्णतः गोलाकार है। बिंदु में जल के अणुओं का आकार गुरुत्वाकर्षक की वजह से विकृत होता है। एक कोशिका (Capillary) नली में द्रव पृष्ठ तनाव की वजह से चढ़ता है और यह पृष्ठ तनाव के नापने के तरीकों में से एक है। सतह पर खींची गई एक रेखा की इकाई लंबाई पर लग रहे लंबवत बल को भी पृष्ठ तनाव की परिभाषा माना गया है। इसकी विमा $kg\,s^{-2}$ और SI पद्धति में इसकी मात्रक Nm^{-1} है। इसे प्रति इकाई क्षेत्रफल पृष्ठीय ऊर्जा, Jm^{-2} के रूप में भी व्यक्त किया जा सकता है।

2.7.4 द्रवों की श्यानता

द्रव के प्रवाह में सुगमता को श्यानता नामक गुणधर्म से मापा जाता है। जब तरलों की परतें एक दूसरे के ऊपर से गुजरती हैं तो आंतरिक घर्षण की वजह से श्यानता उपजती है, जब एक स्थिर क्षैतिज तल पर से एक द्रव अपरिवर्तित रूप से प्रवाहित हो रहा हो, तो सतह के बिल्कुल साथ

संलग्न परत स्थिर होती है। जैसे-जैसे स्थिर सतह से दूरी बढ़ती है, परतों का वेग बढ़ता जाता है। किसी एक परत को देखें, तो उसके निकटस्थ नीचे वाली परत उसके प्रवाह (वेग) को मंद करने की कोशिश करती है, इसी तरह उसके ऊपर की परत प्रवाह को त्वरित करने की कोशिश करती है। ऊपर वर्णित तीन परतों में प्रवाह जारी रखने के लिए लग रहा आवश्यक बल स्पर्श-क्षेत्रफल और वेग प्रवणता के समानुपाती होता है। (चित्र 2.17)

चित्र 2.17 A क्षेत्रफल के द्रव की समांतर परतें

बल स्पर्श क्षेत्रफल व वेग प्रवणता के समानुपाती होता है। इसलिए $f \propto A$ (क्षेत्रफल)

$$\propto \frac{dv}{dx} \text{ (वेग प्रवणता)}$$

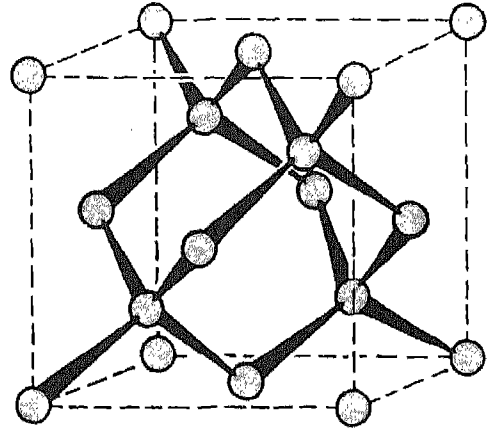
या $f = \eta A \frac{dv}{dx}$

यहां 'η' को श्यानता गुणांक कहा जाता है और इसकी इकाई प्रसिद्ध वैज्ञानिक प्वाजली के नाम से प्वाज $g cm^{-1} s^{-1}$ तथा SI मात्रक Pa s या $Nm^{-2}s$ अथवा $kg\, m^{-1} s^{-1}$ है। सामान्यतः प्रयोग होने वाला मात्रक प्वाज SI मात्रक का दसवां हिस्सा है।

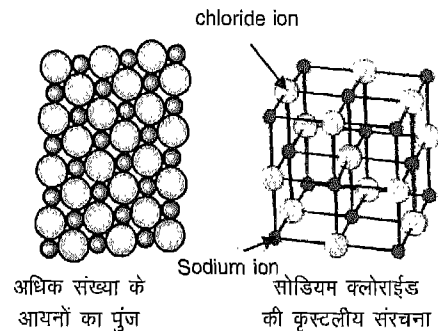
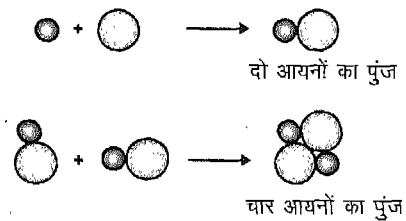
2.8 ठोस

पिछले भाग में हमने देखा कि एक पदार्थ ठोस प्रवस्था में इसलिए होता है क्योंकि उसकी अंतराअणुक अन्योन्य क्रिया ऊर्जा विदारी ताप ऊर्जा से प्रमुख होती है।

सहसंयोजक ठोस

अधातुओं के कई प्रकार के क्रिस्टलीय ठोस निकटस्थ परमाणुओं में सहसंयोजक आबंधों से बनते हैं। इस तरह एक सहसंयोजक ठोस एक ऐसा विशाल अणु है जो सहसंयोजक आबन्धों के त्रिविम जाल से बनता है। (चित्र 2.18) इसके उदाहरण हैं हीरा, सिलिकन कार्बाइड और सिलिका। सामान्यतः ये बहुत कठोर होते हैं।

चित्र 2.18 हीरे की संरचना

आयनिक ठोस

आयनिक ठोस कूलामी बलों द्वारा बंधे धानायनिक व ऋणायनिक त्रिविम संरचना में व्यवस्थित होते हैं। (चित्र 2.19)। संपूर्ण क्रिस्टल विद्युतीय रूप से उदासीन होता है। ऐसे ठोसों के गलनांक व क्वथनांक उच्च होते हैं। आयनी ठोस विद्युतवाहक नहीं होते और इनमें आयन स्वच्छंद विचरण नहीं कर सकते। इनके उदाहरण सोडियम क्लोराइड, बेरियम आक्साइड एवं कैल्सियम फ्लोराइड हैं।

चित्र 2.19 आयनों का गुच्छा और आयनिक ठोसों का बनना

धात्विक ठोस

धातु, धनात्मक आयनों का क्रमगत संग्रह है जो स्वतंत्र इलेक्ट्रानों द्वारा घिरा रहता है और ये इलेक्ट्रान इनको एक दूसरे के साथ रखते हैं। प्रत्येक धातु का परमाणु एक या अधिक इलेक्ट्रोन देता है। ये संपूर्ण क्रिस्टल में फैले होते हैं। इनके बन्धन दिशा विहीन होते हैं। धातु विद्युत व ताप के सुचालक होते हैं। वे बहुत आघात्वर्ध्य एवं तन्य होते हैं। इन गुणधर्मों के कारण ही धातु की यह संरचना होती है। सोडियम जैसी धातु सरल घनाकार जालक में क्रिस्टलित होती है। सोडियम परमाणु एक इलेक्ट्रान देता है जिससे सोडियम धातु का क्रिस्टल Na^+ आयन और संयोजक इलेक्ट्रानों से बनता है। सोडियम आयनों को इलेक्ट्रानों के समुद्र में डूबा हुआ माना जा सकता है। सोडियम जैसी धातु कोमल होती है और इसे काटा या दबाया जा सकता है।

गतिशील इलेक्ट्रानों के समुद्र की उपस्थिति ही उच्च विद्युती और ताप चालकता स्पष्ट करती है। जब धातु के दो छोरों के बीच विभव अंतर पैदा किया जाता है, तब इलेक्ट्रान आयनों के जाल में स्वच्छंद प्रवाहित होते हैं। इसी कारण से धातु ताप के सुचालक भी हैं। कुछेक धातुओं में चमक व रंग भी उनकी एक महत्वपूर्ण विशिष्टता है। यह भी धातुओं में स्वच्छंद इलेक्ट्रानों की उपस्थिति के कारण है।

आण्विक ठोस

तत्वों के बहुत से संयोजनों से सहसंयोजक अणु बनते हैं।ये विविध इकाइयां अपना स्वतंत्र आस्तित्व बनाये रखने में सक्षम हैं। इस तरह के डाइहाइड्रोजन, डाइनाइट्रोजन, मीथेन इत्यादि अणु सहसंयोजक यौगिक कहलाते हैं। इनमें दुर्बल अंतराअणुक अन्योन्य क्रियाएं होती हैं और क्रिस्टलित होने पर इनसे आण्विक ठोस बनते हैं। निष्क्रिय गैसों जैसे एक परमाणवीय अणु भी आण्विक ठोस बनाते हैं। निम्न गलनांक इन ठोसों की विशिष्टता होती है। सारणी 2.4 में विभिन्न प्रकार के ठोसों और उनके विशिष्ट गुणधर्मों को संक्षेप में दर्शाया गया है।

सारणी 2.4 बंधन और ठोसों का स्वरूप

ठोस का प्रकार	उत्पादन (घटक)	बंधन	उदाहरण	भौतिक प्रकृति	गलनांक	क्वथनांक	विद्युत चालकता
सहसंयोजक	परमाणु	इलेक्ट्रॉन सहभाजन	SiO_2 (क्वार्ट्ज) SiC C (हीरा) C (ग्रेफाइट)	कठोर कठोर कठोर कोमल	अति-उच्च (~4000K)	अति उच्च (~5000K)	रोधी चालक (अपवाद)
आयनिक	आयन	कूलामी	NaCl, KCl CaO, MgO	कठोर परन्तु भंगुर	उच्च (~1000K)	उच्च (~2000K)	(पिघली अवस्था और जलीय घोल में) चालक
धात्विक	धनायन एवं इलेक्ट्रान	धात्विक	सोडियम मैग्नीशियम धातु व मिश्रधातु	तन्य आघातवर्ध्य	उच्च (~800K से 1000K)	उच्च (~1500K से 2000K)	चालक
आण्विक	सरल सहसंयोजक अणु	(अंतराअणुक बल) अन्योन्य क्रियाएं	I_2, S_8, P_4 CO_2, CCl_4	कोमल	निम्न (~300K से 600K)	निम्न (~450 से 800K)	रोधी
		हाइड्रोजन बंधन	स्टार्च शर्करा जल बर्फ	कोमल	निम्न (~273K से 400K)	निम्न (~373 से 500K)	रोधी

2.9 अंतराअणुक बल

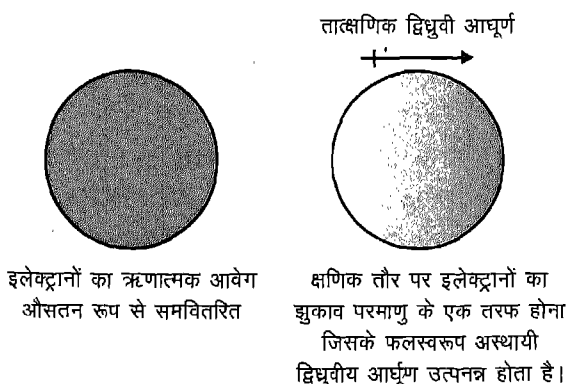
हम देख चुके हैं कि दुर्बल आकर्षक अंतराअणुक बल गैसों में आदर्श व्यवहार से विचलन का कारण है। ठोस पदार्थों को उनमें उपस्थित अंतराअणुक बलों के आधार पर वर्गीकृत किया जाता है। सभी वस्तुओं में अणुओं के बीच प्रकीर्णन बल या लंडन बल नामक एक प्रकार का बल होता है। प्रकीर्णन बलों के अतिरिक्त कुछ वस्तुओं में द्विध्रुव-द्विध्रुव द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव प्रकार की अन्योन्य क्रियाएं होती हैं। इनसे कुछ अधिक सशक्त अंतराअणुक अन्योन्य क्रियाएं हाइड्रोजन आबंध बनने के कारण हैं।

आण्विक ठोसों के निम्न गलनांक व क्वथनांक बिंदुओं से स्पष्ट है कि इनमें अंतराअणुक ऊर्जा बहुत अधिक नहीं होती।

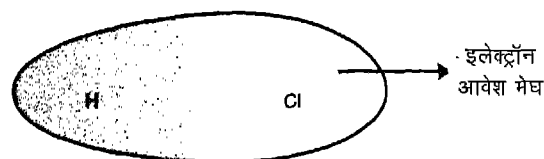
2.9.1 लंडन बल या प्रकीर्णन बल

क्वांटम यांत्रिकी मॉडल के अनुसार कालिक औसतन से परमाणु में इलेक्ट्रानों का वितरण परमाणु के सापेक्ष संभावित होता है। किसी एक क्षण में नाभिक के ईद-गिर्द इलेक्ट्रान का वितरण कुछ असमित होने से क्षणिक रूप से अणुओं में विद्युत द्विध्रुव बन जाता है। इससे पड़ोसी अणु या परमाणु का इलेक्ट्रान वितरण विकृत हो जाता है। इस प्रकार पड़ोसी अणु या परमाणु में द्विध्रुव आघूर्ण संपन्न हो जाता है (चित्र 2.20)। दोनों द्विध्रुव एक दूसरे को आकर्षित करते हैं। यही प्रकीर्णन अथवा लंडन बलों का आधार है। ये बल आकर्षित करने वाले होते हैं और इनकी अन्योन्य क्रिया ऊर्जा $\frac{1}{r^6}$ के अनुपातिक होती है इसलिये ये बल केवल छोटी दूरियों (~500 pm) तक ही महत्वपूर्ण होते हैं। यह अणु की ध्रुवर्णता पर भी निर्भर करता है।

इलेक्ट्रानों का ऋणात्मक आवेग औसतन रूप से समवितरित

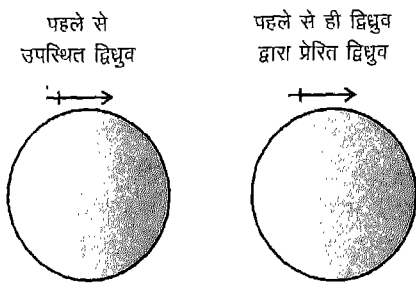
क्षणिक तौर पर इलेक्ट्रानों का झुकाव परमाणु के एक तरफ होना जिसके फलस्वरूप अस्थायी द्विध्रुवीय आर्घूण उत्पनन्न होता है।

चित्र 2.20 अस्थायी द्विध्रुवी आघूर्ण और प्रकीर्णन बलों का उदगम

द्विध्रुव-द्विध्रुव बल

स्थायी विद्युत द्विध्रुव अणुओं में द्विध्रुव-द्विध्रुव बल कार्यरत होते हैं। यदि किसी आबंध के बनने में दो परमाणुओं पर आंशिक आवेश रह जाए, जैसा कि दो असदृश्य परमाणुओं के बीच बंधन से होता है, तो उस बंधन को ध्रुवीय कहते हैं। उदाहरणस्वरूप हाइड्रोजन क्लोराइड का अणु एक ध्रुवीय अणु है। इसके बंधन में बंधित इलेक्ट्रान युग्म क्लोरीन परमाणु के अधिक निकट हैं और इनका अधिकतर समय इसी परमाणु के निकट ही गुजरता है क्योंकि इसकी विद्युत ऋणात्मकता हाइड्रोजन परमाणु की अपेक्षा अधिक है। इसे आवेशों का पुनर्वितरण कहा जाता है। अतः चित्र 2.21 में दर्शाए अनुसार – एक विद्युती द्विध्रुव बनता है। यह द्विध्रुव अपने पड़ोसी हाइड्रोजन क्लोराइड के ध्रुवीय अणु के द्विध्रुव से अन्योन्य क्रिया करता है। अन्योन्य क्रिया ऊर्जा भी $\frac{1}{r^6}$ के अनुपातिक है, यहां r ध्रुवीय अणुओं के बीच की दूरी है।

चित्र 2.21 हाइड्रोजन क्लोराइड अणु में इलेक्ट्रान आवेश मेघ का वितरण

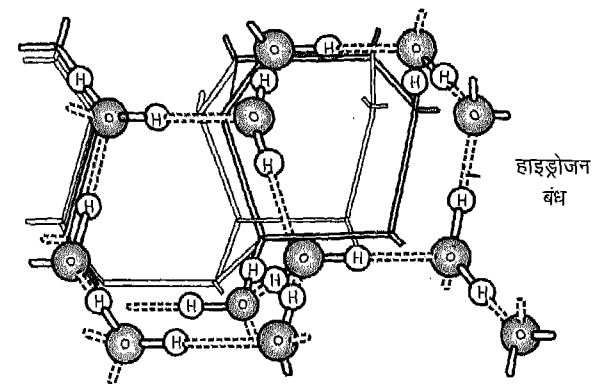
2.9.3 द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव बल

आकर्षक बल स्थायी द्विध्रुवों वाले अणुओं के बीच ही काम नहीं करते, बल्कि ये द्विध्रुव वाले एक अणु और CH_4 जैसे द्विध्रुवहीन अणु के बीच भी काम करते हैं। परमाणु का आकार जैसे-जैसे बढ़ता है, उस पर विद्युत द्विध्रुव का प्रभाव भी बढ़ता जाता है, स्थायी द्विध्रुव के विद्युत क्षेत्र के प्रभाव से अणु का इलेक्ट्रान मेघ विकृत होता है। इससे नाभिकीय आवेश के सादृश ऋणात्मक आवेश के गुरुत्व केन्द्र में परिवर्तन होता है; इससे एक प्रेरित द्विध्रुव की सृष्टि होती है (चित्र 2.22)। अन्योन्य क्रिया ऊर्जा भी r^6 के व्युत्क्रमानुपाती है और यह स्थायी द्विध्रुव के द्विध्रुव घूर्णन और दूसरे अणु की ध्रुवणीयता पर भी निर्भर करती है। अपेक्षाकृत बड़े आकार के अणुओं की ध्रुवणीयता अधिक होती है। दो द्विध्रुवीय अणुओं

के बीच अन्योन्य क्रिया में योगज द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्य क्रियाएं भी शामिल होती हैं।

चित्र 2.22 एक द्विध्रुव अन्य द्विध्रुव को प्रेरित करता है

2.9.4 हाइड्रोजन बंध

अणु जिसमें हाइड्रोजन ऋण विद्युती परमाणु से वंचित है वे एकाकी इलेक्ट्रान युग्म वाले अन्य ऋणविद्युती परमाणु के साथ अन्योन्य क्रिया कर सकते हैं, जिसके परिणामस्वरूप हाइड्रोजन बंध बनता है। ऐसे बंध पानी (इकाई 11), HF अल्कोहल और कार्बोक्सिलक अम्लों में पाए जाते हैं। हाइड्रोजन बंध की ऊर्जा 10 से 100 kJ मोल$^{-1}$ तक पायी जाती है। ये प्रायः ऐसे अणुओं में पाए जाते हैं, जिनमें प्रायः OH, NH, FH समूह होते हैं। हाइड्रोजन बंध का यौगिकों के भौतिक गुणधर्मों पर अतिशय प्रभाव होता है।

जल में दो भिन्न जल अणुओं के बीच हाइड्रोजन बंध होता है। जल का उच्च क्वथनांक हाइड्रोजन बंध के कारण होता है जो जल के अणुओं को बांधे रखता है न कि गैस की तरह स्वच्छंद रखता है। पानी का तापमान कम करने पर जल बर्फ में बदल जाता है। जैसा कि चित्र 2.23 में दर्शाया गया है हाइड्रोजन बंध के कारण बर्फ की संरचना पर्याप्त रूप से खुली होती है जिससे एक ही तापमान पर ठोस द्रव जल की अपेक्षा कम घना होता है। बर्फ 0 °C पर जल की सतह पर तैरती है।

चित्र 2.23 बर्फ की पिंजड़े जैसी संरचना। हर घेरे में छः आक्सीजन और छः हाइड्रोजन परमाणु है। हर हाइड्रोजन एक आक्सीजन परमाणु के साथ सहसंयोजक बंध और एक अन्य हाइड्रोजन परमाणु के साथ हाइड्रोजन बंध द्वारा जुड़ा है।

सारांश

अंतराअणुक अन्योन्य क्रियाएं और ताप ऊर्जा में स्पर्धा का परिणाम पदार्थ की तीन अवस्थाएं हैं – ठोस, द्रव व गैस। दाब, तापमान, आयतन और परिमाण – इन स्थूल चरों की परस्पर निर्भरता से विभिन्न गैस नियम बनते हैं। बॉयल के नियम के अनुसार समतापी स्थितियों में गैस के नियत परिमाण का आयतन इसके दाब का व्युत्क्रमानुपाती है; $p \propto \frac{1}{V}$। चार्ल्स के नियम के अनुसार समदाबी स्थितियों में गैस के नियत परिमाण का आयतन परम तापमान का समानुपाती है, $V \propto T$, आवोगाद्रो के नियम के अनुसार किसी भी वस्तु के 1 मोल में 6.022×10^{23} कण होते हैं और गैस का एक मोल 1 bar दाब और 0 °C पर $22.7 \times 10^{-3} m^{-3}$ स्थान घेरता है। डाल्टन के आंशिक दाबों के नियम के अनुसार परस्पर निष्क्रिय गेसों के मिश्रण द्वारा लगाया दाब उनके आंशिक दाबों के योग के बराबर होता है, $p = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots$। ग्राहम के नियम के अनुसार गैस के विसरण की दर उसके घनत्व के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती त $r \alpha d^{1/2}$ है।

p_1, V_1 व T_1 द्वारा परिभाषित अवस्थावली गैस को p_2, V_2 और T_2 अवस्था में परिवर्तित करने पर, इन दो गैसीय अवस्थाओं को संयोजित गैस नियम $\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$ द्वारा दर्शाया जा सकता है। किन्हीं पांच चरों का

मान ज्ञात होने पर छठे को निकाला जा सकता है।

एक आदर्श गैस की अवस्था pV=nRT से दर्शाई जाती है, जहां R गैस नियतांक है और इसकी मात्रक ऊर्जा प्रति मोल प्रेति केल्विन की है।

गैसों के अणुगति सिद्धांत से हमें विभिन्न प्रायोगिक अवलोकनों की व्याख्या मिलती है। इस सिद्धांत की अभिगृहीत मान्यताएं आदर्श (परिकल्पित) गैस को वर्णित करती हैं। इस सिद्धांत में यह मान लिया जाता है कि सभी गैसें अणुओं से बनी होती हैं। अणुओं की मात्राएं बिंदुओं तक सीमित होती हैं और वे परस्पर अन्योन्य क्रियाएं नहीं करते। अणु निरंतर बे रोक टोक गति में होते हैं और एक दूसरे से टकराते हैं और पात्र की दीवारों से टकराते रहते हैं। सभी टक्करें प्रत्यास्थ होती हैं। दीवार पर टक्करों से दाब नामक भौतिक राशि बनती है। टकराते अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा तापमान के समानुपाती होती है, K.E. (अणु) $= 3/2\, kT$ जहां k, R और N_A का अनुपात, $\left(\frac{R}{N_A}\right)$ है और इसे बोल्तजमान नियतांक कहा जाता है। वास्तविक गैसों के व्यवहार से हमें सूक्ष्म मॉडल की अपर्याप्ताओं का संकेत मिलता है।

वान डर वाल्स समीकरण कुछ हद तक आदर्श गैस के व्यवहार से विचलन को स्पष्ट करता है।

वाष्प दाब, पृष्ठ तनाव व श्यानता जैसे द्रवों के कुछ महत्वपूर्ण गुणधर्मों की चर्चा भी की गई है।

अणुओं को बांधकर क्रमित संरचनाएं बनाने वाली विभिन्न अन्योन्य क्रियाओं के आधार पर ठोसों का वर्गीकरण किया गया है।

प्रकीर्णन, द्विध्रुव-द्विध्रुव, द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव और हाइड्रोजन बंध जो कि विभिन्न अंतराअणुक अन्योन्य क्रियाएं ठोसों की व्यापक विविधता को जन्म देती हैं।

अभ्यास

2.1 30 °C और 1 bar पर 500 dm^3 वायु को दबाकर 200 dm^3 तक ले जाने के लिए आवश्यक न्यूनतम दाब क्या होगा?

2.2 120 mL आयतन के एक पात्र में 35 °C और 1.2 bar पर एक गैस की निश्चित मात्रा है। गैस को 180 mL आयतन और 35 °C पर एक अन्य पात्र में स्थानांतरित किया जाता है। इसका दाब क्या होगा?

2.3 pv = nRT अवस्था समीकरण का उपयोग कर स्पष्ट करें कि किसी निर्दिष्ट तापमान पर गैस का घनत्व गैस के दाब p के समानुपाती होता है।

2.4 0 °C पर एक गैसीय आक्साइड का 2 bar पर घनत्व 5 bar दाब पर नाइट्रोजन के घनत्व के समान है। आक्साइड की आण्विक मात्रा कितनी है?

2.5 27 °C पर एक आदर्श गैस A का दाब 2 bar पाया गया। जब उसी फ्लास्क में उसी तापमान पर एक अन्य आदर्श गैस B की 2 g मात्रा उड़ेली गयी तो दाब 3 bar हो गया। इनकी आण्विक मात्राओं में संबंध निकालिए।

2.6 ड्रेनेक्स नामक नाली साफ करने वाले घोल में ऐल्युमिनयम के टुकड़े होते हैं जो कास्टिक सोड़ा के साथ अभिक्रिया कर हाइड्रोजन बनाते हैं। 20 °C और एक bar पर 0.15 g ऐल्युमिनयम की अभिक्रिया से कितने आयतन हाइड्रोजन निःसृत होगी?

2.7 27 °C पर 9 dm^3 के एक फ्लास्क में 3-2g मैथेन और 4.4g कार्बन-डाइ-ऑक्साइड के मिश्रण द्वारा लगाया दाब कितना होगा?

2.8 अगर 27 °C पर lL के एक पात्र में 0.8 bar पर 0.5L H_2 और 0.7 bar पर 2.0 L आक्सीजन डाली जाए तो गैसीय मिश्रण का दाब कितना होगा?

2.9 2 bar दाब और 27 °C ताप पर एक गैस का घनत्व 5.46 g/dm^3 पाया गया। STP पर इसका घनत्व कितना होगा?

2.10 546 °C और 0.1 bar दाब पर 33.6 mL फास्फोरस वाष्पों का वजन 0.0625 g है। फोस्फोरस की मोलर मात्रा कितनी है?

2.11 एक विद्यार्थी 27 °C पर गोल पेंदी वाले फ्लास्क में अभिक्रिया मिश्रण डालना भूल गया। पर उसने फ्लास्क को लौ पर रख दिया। कुछ समय के बाद उसे अपनी गलती का पता चला। एक पायरोमीटर की मदद से उसे पता चला कि गैस का तापमान 477 °C है। हवा का कितना अंश फ्लास्क से निकल चुका होगा?

2.12 3.32 bar पर 5 dm^3 घेरी हुई गैस के 4 मोल का तापमान निकालिए ($R = 0.083$ bar $dm^3K^{-1}mol^{-1}$)

2.13 1.4g नाइट्रोजन गैस में उपस्थित इलेक्ट्रानों की कुल संख्या निकालिए।

2.14 अगर हर सेकेंड में 10^{10} दाने बांटे जाते हैं, तो गेहूं के आवोगाद्रों संख्या दानों को बांटने में कितना समय लगेगा।

2.15 27 °C पर 1 dm^3 के पात्र में सीमित 8 g आक्सीजन और 4 g हाइड्रोजन के मिश्रण का कुल दाब निकालिए। R=0.083 bar dm^3K^{-1} मोल$^{-1}$

2.16 गुब्बारे की मात्रा और विस्थापित वायु की मात्रा में अंतर को पे लोड कहा जाता है। अगर 10 m त्रिज्या और 100kg मात्रा के एक गुब्बारे को 27 °C पर 1.66 bar दाब पर हीलियम द्वारा भरा जाता है, तो उसका पे लोड़ निकालिए। (हवा का घनत्व =1.2 kgm^{-3} और R=0.083 bar dm^3K^{-1} मोल$^{-1}$)

2.17 31.1 °C और 1 bar दाब पर 8.8g CO_2 द्वारा घेरा आयतन निकालिए। R=0.083 bar dm^3K^{-1} मोल$^{-1}$

2.18 95 °C पर एक गैस की 2.9g मात्रा का आयतन 17°C पर एक ही दाब पर हाइड्रोजन के 0.184 g के आयतन के बराबर है। गैस की प्रति मोल मात्रा कितनी होगी?

2.19 कांच की एक नली के दो छोरों से 200 cm हाइड्रोजन क्लोराइड और अमोनिया गैसों को प्रविष्ट किया जाता है। कितनी दूरी पर अमोनियम क्लोराइड सबसे पहले दिखेगा?

2.20 27 °C पर प्रति 10 मिनट पर दो एक रूप छिद्रों से नाइट्रोजन और एक अनजान गैस को 3 L आयतन के एक ही पात्र में रिसने दिया गया। इसके परिणामस्वरूप 4.18 bar का दाब पाया गया और मिश्रण में 0.4 मोल नाइट्रोजन पायी गई। अनजान गैस की प्रति मोल मात्रा कितनी है।

2.21 एक संरध्र पात्र में से समान आयतन की दो गैसें A और B क्रमशः 20 व 10 सेकंडों में विसरित होती हैं। अगर A की मोलर मात्रा 80 है, B की मोलर मात्रा निकालिए।

2.22 27 °C पर 32g मीथेन के अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा निकालिए। R=8.314JK^{-1} मोल$^{-1}$

2.23 एक bar दाब पर हाइड्रोजन व आक्सीजन के एक मिश्रण में वजन के अनुसार 20% हाइड्रोजन है। हाइड्रोजन का आंशिक दाब निकालिए।

2.24 pv^2T^2/n राशि का SI मात्रक क्या होगा?

2.25 चार्ल्स के नियम के अनुसार न्यूनतम संभव तापमान –273 °C क्यों है?

2.26 वान डर वाल्स प्राचलों की भौतिक सार्थकता की व्याख्या कीजिए।

2.27 कार्बन-डाइऑक्साइड व मीथेन के क्रांतिक तापमान क्रमशः 31.1 °C और –81.9 °C है। इनमें से किसमें अंतराअणुक बल अधिक प्रबल है और क्यों?

2.28 बर्फ का गलनांक तीक्ष्ण है जबकि कांच तापमान के व्यापक परास पर पिघलता है। व्याख्या कीजिए।

2.29 एक गैस भरे बल्ब के साथ एक नैनोमीटर जोड़ा गया है। इसकी खुली भुजा में पाठ्यांक 43.7 cm है और बल्ब के साथ जुड़ी भुजा का पाठ्यांक 15.6 cm है। अगर बैरोमीटर पर दाब का पाठ्यांक 734 mm पारे के स्तंभ के बराबर है, तो bar की इकाई में गैस का दाब कितना होगा?

एकक 3

परमाणु की संरचना

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद, आप

- टॉमसन, रदरफोर्ड एवं बोर के परमाणु-मॉडलों का वर्णन कर सकेंगे तथा क्वांटम-यांत्रिकीय मॉडल की आवश्यकता को समझ सकेंगे।
- विद्युत-चुंबकीय विकिरण की प्रकृति एवं प्लांक के क्वांटम सिद्धांत को समझ सकेंगे और प्रकाश-विद्युत प्रभाव और परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों के लक्षणों का वर्णन कर सकेंगे।
- दे ब्रॉग्ली संबंध और हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत का वर्णन कर सकेंगे, क्वांटम संख्याओं के पदों के परमाणु-कक्षकों को परिभाषित कर सकेंगे और ऑफबाऊ सिद्धांत, पाउली अपवर्जन सिद्धांत तथा हुंड अधिकतम बहुकता नियम का वर्णन कर सकेंगे।
- परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिख सकेंगे।

"विभिन्न तत्वों के रासायनिक व्यवहार में विविधता उनके परमाणु की आंतरिक संरचना में भिन्नता के कारण होती है।"

परमाणुओं के अस्तित्व के बारे में बहुत पहले से ही (400 B.C.) भारतीय एवं ग्रीक दार्शनिकों द्वारा सोचा गया था जो इस विचार के थे कि परमाणु पदार्थ के मूल रचना खंड होते हैं अर्थात् पदार्थ के लगातार विभाजन से अंततः परमाणु प्राप्त होते हैं। परमाणु (atom) शब्द ग्रीक भाषा से उत्पन्न हुआ है जिसमें **atomos** का अर्थ 'अविभाजित' होता है। पहले के ये विचार केवल कल्पना पर आधारित थे और इनका प्रायोगिक परीक्षण कर पाना संभव नहीं था। अतः बहुत समय तक ये विचार बिना किसी प्रमाण के ऐसे ही चलते रहे और 18वीं शताब्दी में वैज्ञानिकों ने इन पर फिर से बल देना शुरू कर दिया।

सन् 1808 में जॉन डॉल्टन ने सबसे पहले वैज्ञानिक आधार पर परमाणु का मॉडल प्रस्तुत किया। डॉल्टन एक ब्रितानी स्कूल अध्यापक थे। इस सिद्धांत के अनुसार, जिसे डॉल्टन का परमाणु सिद्धांत कहा जाता है, परमाणु पदार्थ के मूल कण होते हैं, (एकक-1)।

उन्नीसवीं शताब्दी के अंत में, वैज्ञानिकों ने प्राप्त प्रायोगिक प्रमाणों के आधार पर डॉल्टन के अविभाजित परमाणु के विचार का खंडन कर उसे गलत प्रमाणित किया। यह पाया गया कि हालांकि परमाणु बहुत छोटे कण होते हैं किन्तु उनकी आंतरिक संरचना होती है तथा वे तीन मूल कणों- **इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन** एवं **न्यूट्रॉन** द्वारा बने होते हैं। प्रोटॉन, जो कि एक धनावेशित कण होता है, परमाणु के बहुत ही अधिक घनत्व वाले केन्द्रीय भाग, जिसे **नाभिक** (nucleus) कहा जाता है, में उपस्थित होता है। इलेक्ट्रॉन जो कि एक ऋणावेशित कण होता है परमाणु के नाभिक से बाहर वाले भाग में उपस्थित होता है। न्यूट्रॉन, जो कि एक उदासीन कण होता है, वह भी परमाणु के नाभिक में उपस्थित होता है। चूंकि परमाणु विद्युत्-उदासीन होता है, अतः नाभिक के बाहर इलेक्ट्रॉनों की संख्या, नाभिक में उपस्थित प्रोटॉनों की संख्या के बराबर होती है। सारणी 3.1 में इन मूल कणों के महत्वपूर्ण गुणधर्म दिए गए हैं।

सारणी 3.1 मूल कणों* के गुणधर्म

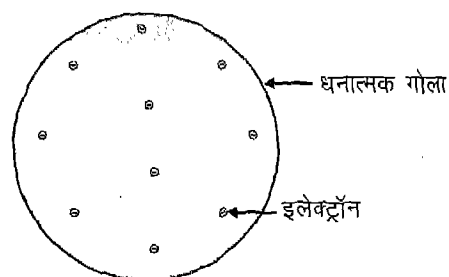
नाम	चिह्न	निरपेक्ष आवेश/C	आपेक्षिक आवेश	द्रव्यमान/kg	द्रव्यमान/u	लगभग द्रव्यमान/u
इलेक्ट्रॉन	e	-1.6022×10^{-19}	-1	9.10939×10^{-31}	0.00054	0
प्रोटॉन	p	$+1.6022\times10^{-19}$	$+1$	1.67262×10^{-27}	1.00727	1
न्यूट्रॉन	n	0	0	1.67439×10^{-27}	1.00867	1

हाईड्रोजन परमाणु के अतिरिक्त (जिसमें केवल एक इलेक्ट्रॉन एवं एक प्रोटॉन होता है, किन्तु न्यूट्रॉन नहीं होता है) सभी तत्वों के परमाणुओं में, यहाँ तक कि ड्यूटीरियम और ट्रीटियम (जो हाइड्रोजन के समस्थानिक हैं) में भी तीनों मूल कण – इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन और न्यूट्रॉन उपस्थित होते हैं। इसके अतिरिक्त, विभिन्न परमाणुओं की आंतरिक संरचना भिन्न-भिन्न होती है जिसके कारण ही विभिन्न तत्वों के रासायनिक व्यवहारों में भिन्नता पाई जाती है।

3.1 प्रारंभिक परमाणु-मॉडल

डॉल्टन के परमाणु सिद्धांत के अनुसार परमाणु अविभाज्य होता है। अवपरमाणुक कणों की खोज पश्चात् इस सिद्धांत पर फिर से विचार करने की आवश्यकता पड़ी। परमाणु की संरचना की व्याख्या करने के लिए परमाणु-मॉडल प्रस्तावित किए गए। समय-समय पर विभिन्न परमाणु-मॉडलों ने परमाणु-संरचना को चित्रात्मक रूप से प्रस्तुत किया। शुरू में प्रस्तावित मॉडलों में दो मॉडल क्रमशः जे.जे. टॉमसन और एर्नेस्ट रदरफोर्ड द्वारा दिए गए।

3.1.1 परमाणु का टॉमसन-मॉडल

जे.जे. टॉमसन, जिन्होंने इलेक्ट्रॉन की खोज की थी, ने सन् 1898 में एक परमाणु मॉडल दिया जिसमें उन्होंने यह माना कि परमाणु एकसमान (त्रिज्या लगभग 10^{-8} cm) धनात्मक विद्युत् आवेश वाला गोला होता है जिसके ऊपर इलेक्ट्रॉन इस प्रकार स्थित होते हैं जिससे कि सबसे स्थाई स्थिर-वैद्युत् अवस्था प्राप्त हो, चित्र 3.1 देखें।

चित्र 3.1 परमाणु का टॉमसन मॉडल

इस मॉडल में परमाणु को धनावेश के केक या पुडिंग (pudding) जैसा माना गया है जिस पर इलेक्ट्रॉन किशमिश

एर्नेस्ट रदरफोर्ड का जन्म न्यूजीलैंड में हुआ था परंतु वे पीएच.डी. (Ph.D.) की उपाधि पाने के लिए अध्ययन हेतु सन् 1895 में इंग्लैंड के कैम्ब्रिज विश्वविद्यालय चले गए। सन् 1899 में वे कनाडा के मैकगिल विश्वविद्यालय में चले गए। सन् 1907 में वे कनाडा से इंग्लैंड के मानचेस्टर विश्वविद्यालय में चले गए जहाँ उनके द्वारा किए गए प्रयोगों से हमें परमाणु के बारे में आधुनिक विचार प्राप्त हुए। सन् 1908 में उन्हें रेडियोधर्मी पदार्थों पर अध्ययन से प्राप्त परिणामों के लिए रसायन में नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया। यूरेनियम जैसे तत्वों से उत्सर्जित विकिरण पर कई परीक्षणों द्वारा उन्होंने यह खोजा कि इस प्रकार के विकिरण में तीन घटक - अल्फा, बीटा एवं गामा किरणें – होते हैं।

एर्नेस्ट रदरफोर्ड
(1871-1937)

* *मूल कण प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन कणों, जिन्हें **क्वार्कस** (quarks) कहते हैं, के विभिन्न संयोजनों द्वारा बने होते हैं। क्वार्क को सबसे पहले सन् 1963 में मुरे गैलमैन ने प्रस्तावित किया। ऐसा माना जाता है कि उनमें आंशिक आवेश, रंग औ सुरुचिक होते हैं।*

(raisin) की तरह उपस्थित हैं। अतः इस मॉडल को कभी-कभी रेज़िन-पुडिंग (raisin-pudding) मॉडल भी कहा जाता है। इस मॉडल की एक महत्वपूर्ण बात यह है कि **इसमें परमाणु का द्रव्यमान पूरे परमाणु पर समान रूप से बंटा हुआ माना गया है।** टॉमसन को सन् 1906 में भौतिकी में नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया।

यद्यपि परमाणु का यह मॉडल परमाणु की विद्युत्-उदासीनता को स्पष्ट करता था किन्तु यह रदरफोर्ड द्वारा सोने की पत्ती (gold-foil) के साथ किए गए प्रयोग के परिणामों की व्याख्या नहीं कर पाया।

3.1.2 रदरफोर्ड का परमाणु का नाभिकीय मॉडल

टॉमसन द्वारा दिए गए आवेश वितरण संबंधी विचारों का परीक्षण सन् 1909 में रदरफोर्ड ने परमाणुओं पर अवपरमाणुक प्रक्षेप्यों (subatomic projectiles) की बौछार करके किया। ये प्रक्षेप्य, जिन्हें अल्फा (α) कण कहा जाता है, रेडियोधर्मिता के कारण प्राप्त होते हैं। यूरेनियम जैसे अस्थायी तत्वों के रेडियोऐक्टिव क्षय के कारण उत्सर्जित उच्च ऊर्जा वाले धनावेशित हीलियम आयन ही अल्फा कण होते हैं। अल्फा कण का 2+ आवेश होता है और 4u द्रव्यमान होता है। चित्र 3.2 में रदरफोर्ड का प्रसिद्ध अल्फा-कण प्रकीर्णन का प्रयोग दिखाया गया है। सोने धातु की पतली पत्ती (~ 100 mm मोटाई) पर एक रेडियोऐक्टिव स्रोत से उच्च ऊर्जा वाले अल्फा कणों को डाला गया। सोने की इस पतली पत्ती के आस-पास वृत्ताकार प्रतिदीप्तिशील जिंक सल्फाइड से बनी स्क्रीन (screen) होती है। जब कोई अल्फा कण इस स्क्रीन से टकराता है तो प्रकाश की दमक (flash) उत्पन्न होती है।

टॉमसन के परमाणु-मॉडल के अनुसार, पत्ती में उपस्थित सोने के प्रत्येक परमाणु का द्रव्यमान पूरे परमाणु पर एकसमान रूप से बंटा हुआ होना चाहिए। रदरफोर्ड जानते थे कि अल्फा कणों में ऊर्जा इतनी अधिक होती है कि वे द्रव्यमान के ऐसे एकसमान वितरण से भी सीधे निकल जाएंगे। उन्हें आशा थी कि कणों की गति धीमी हो जाएगी और उनकी दिशा बहुत कम कोण से बदल जाएगी। रदरफोर्ड के प्रयोग के परिणाम उनकी आशा के बहुत विपरीत थे। उन्होंने देखा कि :

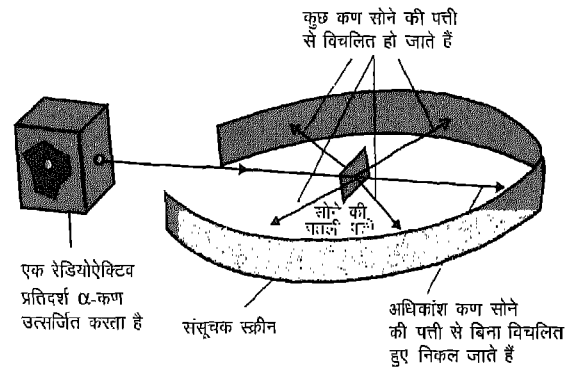
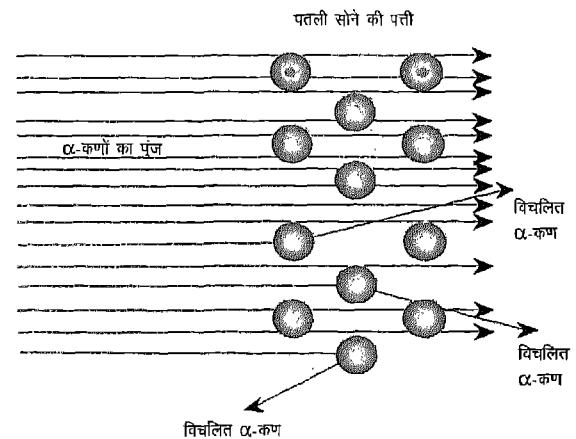
(i) अधिकांश अल्फा कण सोने की पत्ती से बिना विचलित हुए निकल गए।

(ii) कुछ अल्फा कण बहुत कम कोण से विचलित हुए।

(iii) बहुत ही थोड़े कण (20,000 में से 1) पीछे की ओर लौटे अर्थात् उनका लगभग 180° के कोण से विचलन हुआ।

इन प्रेक्षणों के आधार पर रदरफोर्ड ने परमाणु की संरचना के बारे में निम्नलिखित निष्कर्ष निकाले :

(i) परमाणु के अंदर अधिकांश स्थान खाली होता है क्योंकि अधिकांश अल्फा कण सोने की पत्ती को पार कर जाते हैं।

(ii) कुछ ही धनावेशित अल्फा कण विचलित होते हैं। यह विचलन अवश्य ही अत्यधिक प्रतिकर्षण बल के कारण होगा। इससे यह पता चलता है कि परमाणु के अंदर धनावेश एकसमान रूप से बंटा हुआ नहीं है जैसा कि

क. रदरफोर्ड का प्रकीर्णन प्रयोग

ख. सोने की पत्ती का आण्विक व्यवस्थात्मक चित्र

चित्र 3.2 *रदरफोर्ड के प्रकीर्णन प्रयोग का व्यवस्था चित्र। जब सोने की एक पतली पत्ती पर अल्फा कणों की बौछार की जाती है तो उसमें से अधिकांश कण बिना प्रभावित हुए पत्ती को पार कर जाते हैं परंतु कुछ कणों का विचलन होता है।*

टॉमसन ने सोचा था बल्कि धनावेश बहुत कम आयन के अंदर संकेन्द्रित होना चाहिए जिससे कि अल्फा कणों का प्रतिकर्षण और विचलन हुआ हो। परमाणु के इस अत्यंत छोटे भाग को रदरफोर्ड द्वारा **नाभिक** (nucleus) कहा गया।

(iii) रदरफोर्ड ने गणना द्वारा दिखाया कि नाभिक का आयतन, परमाणु के कुल आयतन की तुलना में इतना कम होता है कि यह नगण्य होता है। परमाणु की त्रिज्या 10^{-10} m के लगभग होती है जबकि नाभिक की त्रिज्या 10^{-15} m के लगभग होती है। आकार के इस अंतर का अंदाज इस बात से लगाया जा सकता है कि यदि नाभिक को क्रिकेट की गेंद जितना माना जाए तो परमाणु की त्रिज्या 5 km के लगभग होगी।

ऊपर दिए गए प्रेक्षणों और परिणामों के आधार पर, रदरफोर्ड ने परमाणु का नाभिकीय मॉडल प्रस्तुत किया। इस मॉडल के अनुसार,

(क) परमाणु के केन्द्र पर एक बहुत छोटा धनावेशित नाभिक होता है।

(ख) नाभिक का धन आवेश उसके प्रोटॉनों के कारण होता है। परंतु नाभिक का द्रव्यमान प्रोटॉनों तथा कुछ अन्य उदासीन कणों, जिसमें प्रत्येक का द्रव्यमान प्रोटॉन के द्रव्यमान के लगभग बराबर होता है, के कारण होता है। इस उदासीन कण को न्यूट्रॉन कहते हैं और चैडविक ने सन् 1932 में इसका आविष्कार किया। नाभिक में उपस्थित प्रोटॉनों और न्यूट्रॉनों को 'न्यूक्लिऑन' भी कहते हैं। न्यूक्लिऑनों की कुल संख्या को परमाणु की **द्रव्यमान संख्या** (mass number) (A) कहते हैं।

(ग) प्रोटॉन और न्यूट्रॉन, इलेक्ट्रॉन की तुलना में अत्यधिक भारी होते हैं जिससे यह संकेत मिलता है कि परमाणु का द्रव्यमान उसके नाभिक में केन्द्रित होता है। प्रोटॉनों और न्यूट्रॉनों की कुल संख्या को परमाणु की **द्रव्यमान संख्या** (mass number) (A) कहा जाता है।

(घ) नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉन वृत्ताकार पथों, जिन्हें **कक्षा** (orbit) कहा जाता है, में बहुत अधिक गति से घूमते हैं। अतः रदरफोर्ड का परमाणु-मॉडल सौरमंडल से मिलता-जुलता है जिसमें सूर्य नाभिक के समान होता है और ग्रह गति करते हुए इलेक्ट्रॉनों के समान होते हैं।

(ङ) किसी परमाणु में, इलेक्ट्रॉनों की संख्या प्रोटॉनों की संख्या के बराबर होती है। अतः कुल धन आवेश कुल ऋण आवेश को संतुलित करके परमाणु को विद्युत्-उदासीन बनाए रखता है। किसी परमाणु में प्रोटॉनों की संख्या को परमाणु संख्या (Z) कहा जाता है।

(च) इलेक्ट्रॉन और नाभिक आपस में आकर्षण के स्थिर-वैद्युत बलों द्वारा बंधे रहते हैं।

रदरफोर्ड मॉडल के दोष

रदरफोर्ड का नाभिकीय मॉडल अल्फा प्रकीर्णन प्रयोगों पर आधारित था। यह मॉडल सौर मंडल का एक छोटा रूप था जिसमें नाभिक को भारी सूर्य की तरह और इलेक्ट्रॉनों को हल्के ग्रहों की तरह सोचा गया था। और यह माना गया था कि इलेक्ट्रॉन और नाभिक के बीच कूलॉम बल $\frac{kq_1q_2}{r^2}$ के बराबर होता है जहाँ q_1 और q_2 आवेश, r उन आवेशों के बीच की दूरी और k आनुपातिकता स्थिरांक हैं। कूलॉम बल गणितीय रूप में गुरुत्वाकर्षण बल के समान होता है। गुरुत्वाकर्षण बल $\frac{G.m_1m_2}{r^2}$ होता है जहाँ m_1 और m_2 द्रव्यमान, r उन द्रव्यमानों के बीच की दूरी और G ग्रह और सूर्य के बीच गुरुत्वाकर्षण स्थिरांक होता है। जब सौर मंडल पर चिरसम्मत यांत्रिकी* (classical mechanics) को लागू किया जाता है तो यह पता चलता है कि ग्रह सूर्य के चारों ओर निश्चित कक्षाओं में गति करते हैं। इस सिद्धांत से ग्रहों की कक्षाओं के बारे में सही-सही गणना की जा सकती है और ये गणनाएँ प्रायोगिक मापन से मेल खाती हैं। सौर मंडल और नाभिकीय मॉडल में समानता से यह पता चलता है कि इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर निश्चित कक्षाओं में गति करते हैं। परंतु जब कोई पिंड किसी कक्षा में गति करता है तो इसमें त्वरण होना चाहिए। यदि पिंड स्थिर वेग से किसी कक्षा में गति कर रहा हो तो भी दिशा परिवर्तन के कारण उसमें त्वरण होना चाहिए। अतः नाभिकीय मॉडल में कक्षाओं में घूमते ग्रहों की तरह इलेक्ट्रॉन का भी त्वरण होना चाहिए। मैक्सवेल के विद्युत-चुंबकीय सिद्धांत के अनुसार त्वरित आवेशित कणों को विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का उत्सर्जन करना चाहिए। ग्रहों के साथ ऐसा इसलिए नहीं होता है क्योंकि वे आवेशित नहीं होते हैं। अतः किसी कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन से विकिरण उत्सर्जित होगा और इस विकिरण की ऊर्जा इलेक्ट्रॉनिक गति से प्राप्त होगी। इस

* *चिरसम्मत यांत्रिकी सैद्धांतिक विज्ञान है जो न्यूटन के गति के नियमों पर आधारित है। यह स्थूल वस्तुओं के गति के नियमों को समझाती है।*

प्रकार कक्षा छोटी होती जाएगी। गणनाओं से यह पता चलता है कि इलेक्ट्रॉन को सर्पिल करते हुए नाभिक में पहुंचने में 10^{-8} s लगेंगे, किन्तु वास्तव में ऐसा नहीं होता है। इस प्रकार, यदि इलेक्ट्रॉन की गति का चिरसम्मत यांत्रिकी तथा विद्युत्-चुंबकीय सिद्धांत के अनुसार वर्णन किया जाए तो रदरफोर्ड का परमाणु-मॉडल किसी परमाणु के स्थायित्व की व्याख्या नहीं कर पाता है। आप यह पूछ सकते हैं कि यदि कक्षाओं में इलेक्ट्रॉनों की गति से परमाणु अस्थायी हो जाता है तो क्यों नहीं हम इलेक्ट्रानों को स्थिर मान लेते? यदि इलेक्ट्रॉनों को स्थिर माना जाता है तो अत्यधिक घनत्व वाले नाभिक और इलेक्ट्रॉनों के बीच स्थिर-वैद्युत् आकर्षण इन इलेक्ट्रॉनों को नाभिक की ओर खींच लेगा जिससे टॉमसन परमाणु-मॉडल का एक लघु रूप प्राप्त होगा।

रदरफोर्ड के परमाणु-मॉडल का एक दूसरा आपत्तिजनक दोष यह है कि वह परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना के बारे में कुछ भी वर्णन नहीं करता है अर्थात् इससे यह पता नहीं चलता है कि ये इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर किस प्रकार विद्यमान हैं और उनकी क्या-क्या ऊर्जाएं हैं?

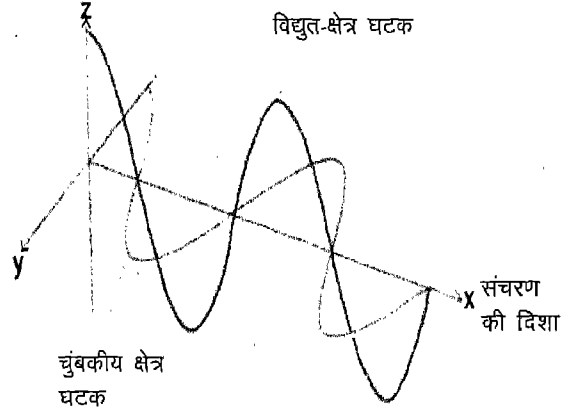
3.2 बोर के परमाणु-मॉडल का विकास

रदरफोर्ड के परमाणु-मॉडल में सुधार करने का पहला महत्वपूर्ण प्रयास नील बोर ने किया। बोर के परमाणु-मॉडल के विकास में दो बातों की अहम भूमिका रही है। ये इस प्रकार है :

(i) विद्युत-चुंबकीय विकिरण का दोहरा व्यवहार होना जिसका अर्थ है कि प्रकाश के कण और तरंग दोनों के जैसे गुणधर्म होते हैं, और

(ii) परमाणु स्पेक्ट्रम से संबंधित प्रायोगिक परिणाम जिनकी व्याख्या यह मान लेने से की जा सकी कि परमाणुओं में इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा-स्तर क्वांटित होते हैं।

3.2.1 विद्युत-चुंबकीय विकिरण की प्रकृति

विकिरण समष्टि में, तरंगों के रूप में, ऊर्जा का उत्सर्जन और संचरण होता है। सन् 1873 में जेम्स मैक्सवेल ने बताया कि दृश्य प्रकाश विद्युत्-चुंबकीय तरंगों से बना होता है। विद्युत-चुंबकीय तरंगें वे होती हैं जिनमें दोलायमान विद्युत् एवं चुंबकीय क्षेत्र होते हैं। इन दोनों घटक क्षेत्रों की तरंग-लंबाई और आवृत्ति एक समान होती है तथा वे एक दूसरे के लंबवत् और विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के संचरण की दिशा के लंबवत् तलों में गति करते हैं। इसे चित्र 3.3 में दिखाया गया है। अब तो यह अच्छी तरह से ज्ञात हो चुका है कि विद्युत-चुंबकीय विकिरण कई प्रकार का होता है जिसमें एक दृश्य प्रकाश है।

चित्र 3.3 विद्युत्-चुंबकीय तरंग के विद्युत् एवं चुंबकीय घटक। ये घटक समान तरंग-लंबाई, आवृत्ति, गति और आयाम वाले होते हैं किन्तु वे एक-दूसरे के लंबवत् तलों में गति करते हैं।

निर्वात् में सभी प्रकार के विद्युत-चुंबकीय विकिरण, चाहे उनकी कुछ भी तरंग-लंबाई हो, एक समान गति अर्थात् 3.00×10^8 ms^{-1} से चलते हैं। इस गति को 'प्रकाश की गति'* कहते हैं और c चिह्न से दर्शाते हैं। विकिरण की आवृत्ति, ν (nu) तरंगों की वह संख्या है जो किसी बिंदु से प्रति सेकंड गुजरती है तथा इसका मात्रक s^{-1} है जिसे हेनरिच हर्ट्स के नाम से हर्ट्स (Hz) भी कहते हैं। किसी दिए गए निश्चित विकिरण के लिए, तरंग-लंबाई (λ), आवृत्ति (ν) और प्रकाश की गति (c) आपस में निम्नलिखित समीकरण द्वारा संबंधित होते हैं :

$$\lambda \nu = c \qquad (3.1)$$

तरंगों को बताने के लिए एक दूसरी राशि तरंग-संख्या ($\bar{\nu}$) प्रायः प्रयोग में लाई जाती है : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

प्रति इकाई लंबाई में, तरंग-लंबाई की संख्या को तरंग-संख्या कहते हैं। इसका मात्रक, तरंग-लंबाई के मात्रक का व्युत्क्रम होता है। अर्थात् इसे प्रायः cm^{-1} या m^{-1} मात्रकों में व्यक्त किया जाता है।

* *वायु में प्रकाश की गति का मान, निर्वात् में गति के मान से कुछ कम होता है किन्तु यह अंतर इतना कम होता है कि प्रायः इसे नगण्य माना जाता है।*

चित्र 3.4 में विभिन्न प्रकार के विद्युत्-चुंबकीय विकिरणों को दर्शाया गया है जो तरंग-लंबाई या आवृत्ति में एक-दूसरे से भिन्न हैं। ये, आपस में एक साथ होकर विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम का निर्माण करते हैं। स्पेक्ट्रम के विभिन्न क्षेत्रों को विभिन्न नामों से जाना जाता है। इसके कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं :

रेडियो-आवृत्ति (radiofrequency) क्षेत्र, 10^6 Hz के लगभग, जिसे प्रसारण में प्रयोग किया जाता है; सूक्ष्म-तरंग (microwave) क्षेत्र, 10^{10} Hz के लगभग, जिसे राडार में प्रयोग किया जाता है; अवरक्त (infrared) क्षेत्र, 10^{13} Hz के लगभग, जो ऊष्मा विकिरण होता है और पराबैंगनी (ultraviolet) क्षेत्र, 10^{16} Hz के लगभग जो कि सूर्य के विकिरण का एक भाग होता है। लगभग 10^{15} Hz के थोड़े से क्षेत्र को साधारणतया दृश्य (visible) प्रकाश कहते हैं। केवल यही वह क्षेत्र है जिसे हम देख सकते हैं। विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के अदृश्य क्षेत्रों को पहचानने के लिए विशेष प्रकार के यत्रों का उपयोग किया जाता है।

उदाहरण 3.1

ऑल इंडिया रेडियो, दिल्ली का विविध भारती स्टेशन 1,368 kHz की आवृत्ति पर प्रसारण करता है। संचारक (transmitter) द्वारा उत्सर्जित विद्युत्- चुंबकीय विकिरण की तरंग-लंबाई ज्ञात कीजिए। यह विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के किस क्षेत्र से संबंधित है?

हल

तरंग-लंबाई, $\lambda = \dfrac{c}{\nu}$

जहाँ c निर्वात् में विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की गति है और ν आवृत्ति है।

$$\lambda = \frac{3.00\times10^8\,\mathrm{m\,s^{-1}}}{1368\,\mathrm{kHz}} = \frac{3.00\times10^8\,\mathrm{m\,s^{-1}}}{1368\times10^3\,\mathrm{s^{-1}}} = 219.3\,\mathrm{nm}$$

यह तरंग-लंबाई रेडियो-आवृत्ति क्षेत्र से संबंधित है।

उदाहरण 3.2

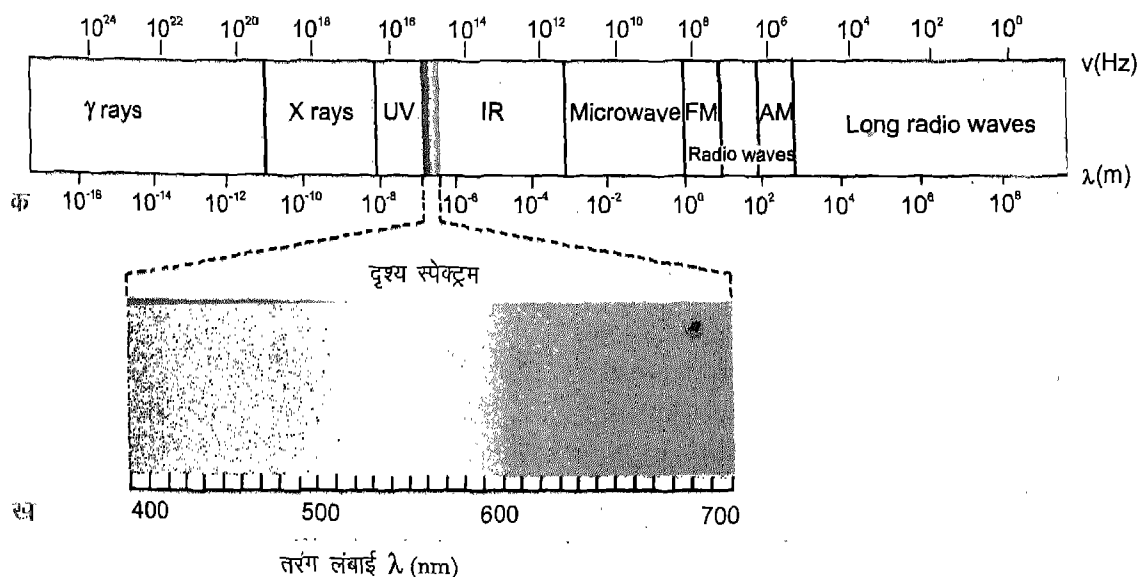
दृश्य स्पेक्ट्रम की तरंग-लंबाई का परास बैंगनी (400 nm) से लाल (750 nm) तक है। इन तरंग-लंबाईयों को आवृत्तियों में प्रकट कीजिए। ($1\,\mathrm{nm} = 10^{-9}\,\mathrm{m}$)

हल

बैंगनी प्रकाश की आवृत्ति,

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00\times10^8\,\mathrm{ms^{-1}}}{400\times10^{-9}\,\mathrm{m}} = 7.50\times10^{14}\,\mathrm{Hz}$$

लाल प्रकाश की आवृत्ति,

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00\times10^8\,\mathrm{ms^{-1}}}{750\times10^{-9}\,\mathrm{m}} = 4.00\times10^{14}\,\mathrm{Hz}$$

चित्र 3.4 विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का स्पेक्ट्रम। दृश्य क्षेत्र पूरे स्पेक्ट्रम का एक छोटा-सा भाग होता है। (क) पूरा स्पेक्ट्रम (ख) दृश्य-क्षेत्र।

उदाहरण 3.3

5800 Å तरंग-लंबाई वाले पीले विकिरण की (क) तरंग-संख्या और (ख) आवृत्ति की गणना कीजिए।

हल

(क) तरंग-संख्या $\bar{\nu}$ की गणना

$$\lambda = 5800\,\text{Å} = 5800\times10^{-8}\,\text{cm} = 5800\times10^{-10}\,\text{m}$$

$$\text{तरंग-संख्या } (\bar{\nu}) = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{5800\times10^{-10}\,\text{m}}$$

$$= 1.724\times10^{6}\,\text{m}^{-1}$$

(ख) आवृत्ति ν की गणना

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00\times10^{8}\,\text{ms}^{-1}}{5800\times10^{-10}\,\text{m}} = 5.172\times10^{14}\,\text{s}^{-1}$$

विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की कण जैसी प्रकृति : प्लांक का क्वांटम सिद्धांत

विवर्तन* (diffraction) तथा व्यक्तिकरण** (interference) जैसी कुछ प्रायोगिक परिघटनाओं को विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की तरंग-प्रकृति द्वारा समझाया जा सकता है। किन्तु किसी गर्म पिंड से विकिरण के उत्सर्जन और प्रकाश-विद्युत् प्रभाव (photoelectric effect) जैसे प्रायोगिक प्रेक्षणों की इस आधार पर व्याख्या नहीं की जा सकती है।

जब किसी ठोस को गर्म किया जाता है तो उससे तरंग-लंबाइयों के विस्तृत परास वाले विकिरण उत्सर्जित होते हैं। उदाहरण के लिए, जब किसी लोहे की छड़ को भट्टी में गर्म करते हैं, तब इसका रंग पहले फीका लाल होता है तथा जैसे-जैसे ताप बढ़ता है, वह अधिक से अधिक लाल होता जाता है। जैसे ही इसे और गर्म किया जाता है तो इससे निकलने वाले विकिरण का रंग सफेद हो जाता है और जब ताप बहुत अधिक होता है तो यह नीला हो जाता है। इसका अर्थ यह है कि ताप में वृद्धि के साथ-साथ, उत्सर्जित विकिरण की आवृत्ति निम्न से उच्च होती जाती है। विद्युत-चुंबकीय स्पेक्ट्रम में, लाल रंग कम आवृत्ति वाले और नीला रंग अधिक आवृत्ति वाले क्षेत्र में होता है। एक ऐसा आदर्श पिंड जो हर प्रकार की आवृत्ति के विकिरणों को उत्सर्जित तथा अवशोषित करता है, **कृष्णिका** (black body) कहलाता है। कृष्णिका द्वारा उत्सर्जित विकिरण को कृष्णिका विकिरण कहते हैं। कृष्णिका से उत्सर्जित विकिरण का यथार्थ (exact) आवृत्ति वितरण (विकिरण का आवृत्ति और तीव्रता के बीच आरेख) उसके ताप पर निर्भर करता है।

प्रकाश के तरंग-सिद्धांत के आधार पर उपरोक्त परिणामों की संतोषजनक व्याख्या नहीं की जा सकी। सन् 1900 में मैक्स प्लांक ने इस व्यवहार के लिए एक स्पष्टीकरण दिया। उन्होंने कहा कि परमाणु या अणु केवल विविक्त (discrete) मात्राओं में ऊर्जा उत्सर्जित (या अवशोषित) करते हैं, न कि स्वेच्छ मात्रा में जैसा कि पहले माना जाता था। विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के रूप में ऊर्जा की जिस कम से कम मात्रा का उत्सर्जन (या अवशोषण) होता है उसे प्लांक द्वारा **क्वांटम** (quantum) नाम दिया गया। विकिरण के एक क्वांटम की ऊर्जा उसकी आवृत्ति के समानुपाती होती है और इसे इस प्रकार व्यक्त किया जाता है :

$$E = h\nu \tag{3.2}$$

मैक्स प्लांक (1858-1947)

मैक्स प्लांक एक जर्मन भौतिकी वैज्ञानिक थे। उन्होंने सन् 1879 में म्यूनिख विश्वविद्यालय से सैद्धांतिक भौतिकी में पीएच.डी. की उपाधि ग्रहण की। वे सन् 1888 में बर्लिन विश्वविद्यालय के 'इंस्टिट्यूट ऑफ थियोरेटिकल फिज़िक्स' (Institute of Theoretical Physics) में निदेशक नियुक्त किए गए। उन्हें सन् 1918 में उनके द्वारा दिए गए क्वांटम सिद्धांत के लिए भौतिकी में नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया। उन्होंने ऊष्मागतिकी और भौतिकी के अन्य क्षेत्रों में भी महत्वपूर्ण योगदान दिया।

* *किसी बाधा के आस-पास तरंग के मुड़ने को विवर्तन कहते हैं।*

** *एकसमान आवृत्ति वाली दो तरंगें मिलकर एक ऐसी तरंग देती हैं जिसका त्रिविम में प्रत्येक बिंदु पर विक्षोभ, प्रत्येक तरंग के उस बिंदु पर विक्षोभ का बीजगणितीय या सदिश योग होता है। तरंगों का इस प्रकार का संयोजन व्यतिकरण कहलाता है।*

आनुपातिकता स्थिरांक, h, को प्लांक स्थिरांक कहा जाता है और इसका मान 6.626×10^{-34} Js होता है। प्लांक के सिद्धांत के अनुसार, ऊर्जा का उत्सर्जन हमेशा $h\nu$ के पूर्णांक गुणांकों जैसे $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$ आदि में होता है। प्लांक यह नहीं बता पाए कि ऊर्जा इस प्रकार क्यों क्वांटित होनी चाहिए। परंतु इसे मान लेने के बाद, वे किसी कृष्णिका से विभिन्न तापों पर उत्सर्जित विकिरण के तीव्रता-वितरण की आवृत्ति के फलन के रूप में व्याख्या कर सके।

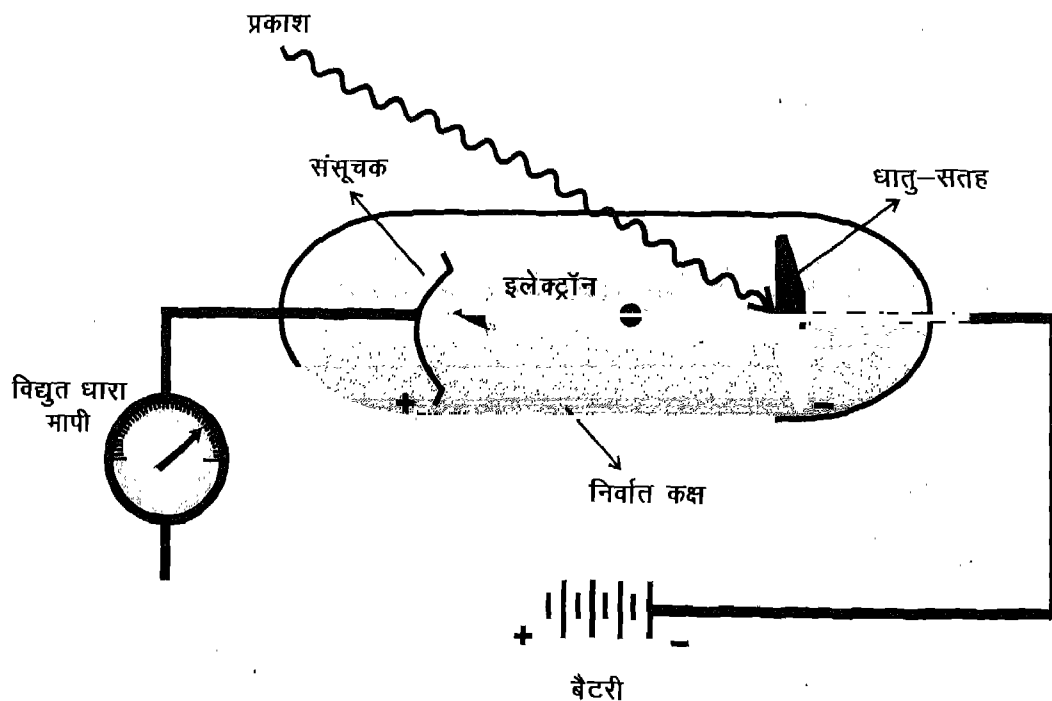
प्रकाश-विद्युत प्रभाव

प्रयोगों द्वारा यह पता चला कि कुछ धातुओं (जैसे Cs, K और Rb) की सतह से, उपयुक्त आवृत्ति वाला प्रकाश डालने पर, इलेक्ट्रॉन निष्कासित होते हैं, चित्र 3.5 देखें। इस परिघटना को **प्रकाश-विद्युत् प्रभाव** (photoelectric effect) कहते हैं।

प्रकाश के तरंग-सिद्धांत के अनुसार, निष्कासित इलेक्ट्रॉनों की संख्या और उनकी ऊर्जाएँ, दोनों आपतित प्रकाश की तीव्रता पर निर्भर करते हैं। परंतु वास्तव में यह पाया गया कि निष्कासित इलेक्ट्रॉनों की संख्या तो आपतित प्रकाश की तीव्रता पर निर्भर करती है किन्तु उनकी ऊर्जाएँ नहीं। एक बहुत ही असाधारण परिकल्पना (assumption) के आधार पर आइंस्टीन ने प्रकाश-विद्युत् प्रभाव की व्याख्या की। उन्होंने सुझाव दिया कि प्रकाश, कणों के पुंज से बना होता है। ये कण प्रकाश की गति से चलते हैं और इन्हें **फ़ोटॉन** (photon) कहा जाता है। विकिरण के प्लांक के क्वांटम सिद्धांत को आधार मानकर, आइंस्टीन ने फ़ोटॉन की ऊर्जा, E, के लिए निम्नलिखित समीकरण दिया।

$$E = h\nu$$

यहाँ ν प्रकाश की आवृत्ति है।

धातु की सतह प्रकाश पुंज के टकराने को कणों (फ़ोटॉनों) के पुंज का टकराना समझा जा सकता है। जब कोई पर्याप्त ऊर्जा वाला फ़ोटॉन धातु के परमाणु के इलेक्ट्रॉन से टकराता है तो वह इलेक्ट्रॉन को परमाणु से बाहर निकाल देता है। फ़ोटॉन की ऊर्जा जितनी अधिक होगी, उतनी ही ऊर्जा वह इलेक्ट्रॉन को देगा और निष्कासित इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा उतनी ही अधिक होगी। अधिक तीव्रता वाले प्रकाश में फ़ोटॉनों की संख्या अधिक होगी और परिणामस्वरूप निष्कासित इलेक्ट्रानों की संख्या भी उस प्रयोग की तुलना में अधिक होगी जिसमें कम तीव्रता का प्रकाश प्रयोग किया गया हो।

चित्र 3.5 प्रकाश-विद्युत् प्रभाव के अध्ययन के लिए उपकरण। एक निर्वात् कक्ष में, एक धातु की साफ सतह पर एक निश्चित आवृत्ति वाली प्रकाश की किरण टकराती है। धातु से इलेक्ट्रॉन निष्कासित होते हैं तथा वे एक संसूचक द्वारा गिने जाते हैं जो उनकी गतिज ऊर्जा का मापन करता है।

अल्बर्ट आइंस्टीन (1879-1955)

जर्मनी में पैदा हुए एक अमरीकी भौतिकी वैज्ञानिक अल्बर्ट आइंस्टीन विश्व के दो महान भौतिकी वैज्ञानिकों में से एक माने जाते हैं। (दूसरे वैज्ञानिक ईज़ाक न्यूटन थे)। सन् 1905 में जब वे बर्ने में एक स्विस पेटेन्ट आफिस में तकनीकी सहायक थे, तब 'विशेष आपेक्षकीयता', 'ब्राऊनी गति' और 'प्रकाश-विद्युत् प्रभाव' पर छपे उनके तीन शोध-पत्रों ने भौतिकी के विकास को बहुत प्रभावित किया। उन्हें सन् 1921 में प्रकाश-विद्युत प्रभाव की व्याख्या के लिए भौतिकी में नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया।

देहली आवृत्ति (ν_0) और प्रकाशिक-इलेक्ट्रॉनों की गतिज ऊर्जा

प्रत्येक धातु के लिए एक अभिलाक्षणिक न्यूनतम आवृत्ति होती है जिसे **देहली आवृत्ति** (threshold frequency) कहते हैं और जिससे कम आवृत्ति पर प्रकाश विद्युत् प्रभाव प्रदर्शित नहीं होता है। उदाहरण के लिए, पोटेशियम के टुकड़े पर यदि किसी भी तीव्रता का लाल रंग ($\nu = 4.3–4.6\times10^{14}$ Hz) का प्रकाश घंटों तक डाला जाए तो भी प्रकाश-विद्युत् प्रभाव प्रदर्शित नहीं होता है। परंतु जैसे ही पीले रंग का कम तीव्रता का प्रकाश ($\nu = 5.1–5.2\times10^{14}$ Hz) पोटेशियम पर डाला जाता है तो प्रकाश-विद्युत प्रभाव दिखाई देता है। पोटेशियम के लिए देहली आवृत्ति 5×10^{14} Hz है। प्रकाश-विद्युत् प्रभाव प्रदर्शित होने के लिए टकराने वाले फ़ोटॉन की आवृत्ति देहली आवृत्ति से अधिक होनी चाहिए। यदि (ν) आवृत्ति वाला फ़ोटॉन (ν_0) देहली आवृत्ति वाले धातु के परमाणु से टकराता है तो प्रकाश-विद्युत् प्रभाव तभी प्रदर्शित होगा जब $\nu > \nu_0$ हो। क्योंकि टकराने वाले फ़ोटॉन की ऊर्जा $h\nu$ है और इलेक्ट्रॉन को निष्कासित करने के लिए न्यूनतम ऊर्जा $h\nu_0$ (जिसे कार्यफलन, w_0 भी कहते हैं) है, तब $h\nu–h\nu_0$ प्रकाशिक इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा ($\frac{1}{2}m_e v^2$) के रूप में परिवर्तित हो जाती है, जहाँ m_e इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान है और v इसका वेग है। चूंकि कुल ऊर्जा संरक्षित रहती है, इसलिए हम **आइंस्टीन समीकरण** को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$h\nu - h\nu_0 = \frac{1}{2}m_e v^2 = \text{इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा}$$

सारणी 3.2 कुछ धातुओं के कार्य-फलन (w_0) के मान

	Li	Na	K	Mg	Cu	Ag
W_0/eV	2.42	2.3	2.25	3.7	4.8	4.3

विद्युत-चुंबकीय विकिरण का दोहरा व्यवहार

प्रकाश की कण जैसी प्रकृति ने वैज्ञानिकों के सामने असमंजस की स्थिति पैदा कर दी। एक तरफ तो यह प्रकाश-विद्युत् प्रभाव की संतोषजनक रूप से व्याख्या कर सका परंतु दूसरी तरफ यह प्रकाश के तरंग-जैसे व्यवहार जिससे विवर्तन और व्यतिकरण आदि परिघटनाओं की व्याख्या की जा सकती थी, के साथ युक्तिसंगत नहीं था।

इस दुविधा को हल करने का एक ही रास्ता था कि यह मान लिया जाए कि प्रकाश के कण और तरंग – दोनों जैसे गुणधर्म होते हैं अर्थात् प्रकाश का दोहरा व्यवहार होता है। यह प्रयोग पर निर्भर करता है कि प्रकाश का कौन-सा व्यवहार प्रदर्शित होता है? जब विकिरण की द्रव्य के साथ अन्योन्य क्रिया होती है तब यह कण जैसे गुणधर्म प्रदर्शित करता है और जब विकिरण का संचरण होता है तब यह तरंग – जैसे गुणधर्म (व्यतिकरण और विवर्तन) दर्शाता है। द्रव्य और विकिरण की प्रचलित धाराओं को देखते हुए यह संकल्पना एकदम नयी थी और लोगों को इसे स्वीकार करने में काफ़ी समय लगा। जैसा कि आप आगे देखेंगे कुछ सूक्ष्म कण जैसे इलेक्ट्रॉन भी तरंग-कण वाला दोहरा व्यवहार प्रदर्शित करते हैं।

उदाहरण 3.4

5×10^{14} Hz आवृत्ति वाले विकिरण के एक मोल फ़ोटॉनों की ऊर्जा की गणना कीजिए।

हल

एक फ़ोटॉन की ऊर्जा (E) निम्नलिखित समीकरण द्वारा दी जाती है।

$$E = h\nu$$

$$h = 6.626\times10^{-34}\ \text{Js}$$

$$\nu = 5\times10^{14}\ s^{-1}\ \text{(दिया है)}$$

$$E = (6.626\times10^{-34}\ \text{Js}) \times (5\times10^{14}\ \text{s}^{-1})$$
$$= 3.313\times10^{-19}\ \text{J}$$

एक मोल फ़ोटॉनों की ऊर्जा

$$= (3.313\times10^{-19}\ \text{J}) \times (6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1})$$
$$= 199.51\ \text{kJ mol}^{-1}$$

[illegible]

बल्ब की विद्युत-शक्ति = 100 वॉट = 100 Js^{-1}

एक फ़ोटॉन की ऊर्जा $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

$$= \frac{6.626\times10^{-34}\ \text{Js}\times3\times10^{8}\ \text{ms}^{-1}}{400\times10^{-9}\ \text{m}}$$
$$= 4.969\times10^{-19}\ \text{J}$$

उत्सर्जित फ़ोटॉनों की संख्या $= \frac{100\ \text{Js}^{-1}}{4.969\times10^{-19}\ \text{J}}$

$$= 2.012\times10^{20}\ \text{s}^{-1}$$

[illegible]

300 nm फ़ोटॉन की ऊर्जा (E) इस प्रकार दी जाती है :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626\times10^{-34}\ \text{Js}\times3.0\times10^{8}\ \text{ms}^{-1}}{300\times10^{-9}\ \text{m}}$$
$$= 6.626\times10^{-19}\ \text{J}$$

एक मोल फ़ोटॉनों की ऊर्जा

$$= 6.626\times10^{-19}\ \text{J}\times6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$
$$= 3.99\times10^{5}\ \text{J mol}^{-1}$$

सोडियम से एक मोल इलेक्ट्रॉनों के निष्कासन के लिए आवश्यक न्यूनतम ऊर्जा $= (3.99-1.68)10^{5}\ \text{J mol}^{-1}$

$$= 2.31\times10^{5}\ \text{J mol}^{-1}$$

एक इलेक्ट्रॉन के लिए आवश्यक न्यूनतम ऊर्जा

$$= \frac{2.31\times10^{5}\ \text{J mol}^{-1}}{6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}$$
$$= 3.84\times10^{-19}\ \text{J}$$

इसकी संगत तरंग-लंबाई इस प्रकार होगी :

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6.626\times10^{-34}\ \text{Js}\times3.0\times10^{8}\ \text{ms}^{-1}}{3.84\times10^{-19}\ \text{J}}$$

= 517 nm (यह हरे रंग के प्रकाश से संबंधित है)

उदाहरण 3.7

किसी धातु की देहली आवृत्ति ν_0, $7.0\times10^{14}\ \text{s}^{-1}$ है। यदि $\nu = 1.0\times10^{15}\ \text{s}^{-1}$ आवृत्ति वाला विकिरण धातु की सतह से टकराता है तो उत्सर्जित इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा की गणना कीजिए।

हल

आइंस्टीन समीकरण के अनुसार

गतिज ऊर्जा $= \frac{1}{2} m_e v^2 = h(\nu - \nu_0)$

$$= (6.626\times10^{-34}\text{Js})\ (1.0\times10^{15}\ \text{s}^{-1} - 7.0\times10^{14}\text{s}^{-1})$$
$$= (6.626\times10^{-34}\text{Js})\ (10.0\times10^{14}\ \text{s}^{-1} - 7.0\times10^{14}\text{s}^{-1})$$
$$= (6.626\times10^{-34}\text{Js}) \times (3.0\times10^{14}\ \text{s}^{-1})$$
$$= 1.988\times10^{-19}\ \text{J}$$

3.2.2 क्वांटित* इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा-स्तरों के लिए प्रमाण : परमाणु-स्पेक्ट्रम

जब प्रकाश की किरण किसी प्रिज़्म से होकर गुजरती है तो वह अपवर्तित हो जाती है। अधिक तरंग-लंबाई वाली तरंग की तुलना में कम तरंग-लंबाई वाली तरंग अधिक मुड़ती है। चूंकि साधारण सफेद प्रकाश में दृश्य-क्षेत्र की सभी तरंग-

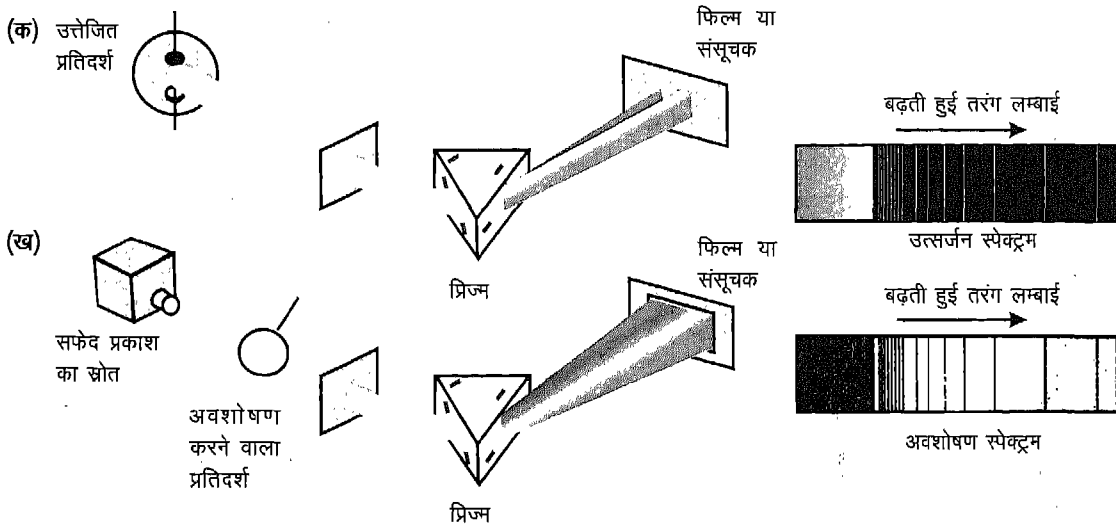
---

किसी गुणधर्म के लिए विविक्त मानों के प्रतिबंध को क्वांटमीकरण कहते हैं।

लंबाईयों वाली तरंगें होती हैं, अतः सफेद रंग का प्रकाश रंगीन पट्टियों की एक शृंखला में फैल जाता है जिस **स्पेक्ट्रम** (Spectrum) कहते हैं। लाल रंग, जिसकी तरंग-लंबाई सबसे अधिक होती है, का विचलन सबसे कम होता है तथा सबसे कम तरंग-लंबाई वाले बैंगनी रंग का विचलन सबसे अधिक होता है। सफेद रंग का प्रकाश, जो हमें दिखाई देता है, के स्पेक्ट्रम का परास 7.50×10^{14} Hz के बैंगनी रंग से लेकर 4×10^{14} Hz के लाल रंग तक होता है। इस स्पेक्ट्रम को **सतत स्पेक्ट्रम** (continuous spectrum) कहते हैं – सतत इसलिए क्योंकि बैंगनी रंग नीले रंग में जा मिलता है, नीला रंग हरे में जा मिलता है और अन्य रंगों के लिए भी ऐसा ही होता है। जब आकाश में इंद्रधनुष बनता है तो भी ऐसा ही स्पेक्ट्रम दिखाई देता है। याद रखिए कि दृश्य प्रकाश, विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का एक बहुत छोटा भाग होता है, (भाग 3.2.1)। जब विद्युत-चुंबकीय विकिरण द्रव्य के साथ अन्योन्यक्रिया करता है तो ऊर्जा का विनिमय होता है और परमाणु और अणु इस ऊर्जा का अवशोषण करते हैं। जब परमाणु और अणु कम ऊर्जा वाली अधिक स्थायी मूल अवस्था में लौटते हैं तो वे विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के विभिन्न क्षेत्रों में विकिरण उत्सर्जित करते हैं।

किसी पदार्थ से ऊर्जा-अवशोषण के बाद उत्सर्जित विकिरण का स्पेक्ट्रम **उत्सर्जन स्पेक्ट्रम** (emission spectrum) कहलाता है। परमाणु, अणु या आयन विकिरण के अवशोषण पर 'उत्तेजित' हो जाते हैं। उत्सर्जन स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के लिए किसी प्रतिदर्श को गर्म करके या किरणित करके ऊर्जा दी जाती है और जब प्रतिदर्श अवशोषित ऊर्जा को निष्कासित करता है तो उत्सर्जित विकिरण की तरंग-लंबाई (या आवृत्ति) को रिकॉर्ड कर लिया जाता है।

अवशोषण स्पेक्ट्रम (absorption spectrum) उत्सर्जन स्पेक्ट्रम के फोटोग्राफीय नेगेटिव की तरह होता है। एक सतत विकिरण को प्रतिदर्श पर डाला जाता है। प्रतिदर्श विकिरण की कुछ तरंग-लंबाइयों का अवशोषण कर लेता है। द्रव्य द्वारा अवशोषित विकिरण की संगत लुप्त तरंग-लंबाईयाँ, चमकीले सतत स्पेक्ट्रम में, गहरे रंग की रेखाओं के रूप में प्रदर्शित होती हैं।

उत्सर्जन या अवशोषण स्पेक्ट्रम के अध्ययन को **स्पेक्ट्रोमिती** (spectroscopy) कहते हैं। जैसा कि ऊपर

चित्र 3.6 ***(क) परमाणु-उत्सर्जन स्पेक्ट्रम :*** *हाईड्रोजन परमाणुओं (या किसी और तत्व) के उत्तेजित प्रतिदर्श द्वारा उत्सर्जित प्रकाश को एक प्रिज्म से गुजारकर विविक्त तरंग-लंबाइयों की रेखाओं में पृथक किया जाता है। अतः उत्सर्जन स्पेक्ट्रम को जो कि पृथक तरंग-लंबाइयों का फोटोग्राफीय संसूचन होता है, रेखा स्पेक्ट्रम कहा जाता है। किसी निश्चित आकार के प्रतिदर्श में बहुत अधिक संख्या में परमाणु होते हैं। हालांकि कोई एक परमाणु किसी एक समय पर एक ही उत्तेजित अवस्था में हो सकता है किन्तु परमाणुओं के समूह में सभी संभव उत्तेजित अवस्थाएं होती हैं। जब ये परमाणु निम्न ऊर्जा-सतर पर जाते हैं तो उत्सर्जित प्रकाश से स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है।* ***(ख) परमाणु-अवशोषण स्पेक्ट्रम :*** *जब सफेद प्रकाश को अनुत्तेजित परमाणु हाइड्रोजन से गुजारकर किसी रेखाछिद्र (Slit) और फिर प्रिज़्म से गुजारा जाता है तो प्राप्त प्रकाश में कुछ तरंग-लंबाइयों (जो कि (क) उत्सर्जित हुई थी) की तीव्रता समाप्त हो जाती है। यह संसूचित स्पेक्ट्रम भी एक रेखा स्पेक्ट्रम होता है और उत्सर्जन स्पेक्ट्रम का फोटोग्राफीय नेगेटिव होता है।*

बताया गया है, दृश्य प्रकाश का स्पेक्ट्रम सतत होता है क्योंकि उसमें दृश्य प्रकाश की लाल से बैंगनी सभी तरंग-लंबाईयां उपस्थित होती हैं। इसके विपरीत, गैस अवस्था में परमाणुओं का उत्सर्जन स्पेक्ट्रम लाल से बैंगनी लंबाईयां सतत रूप से प्रदर्शित नहीं करता है, परंतु उनसे केवल विशेष तरंग-लंबाईयों वाला प्रकाश उत्सर्जित होता है। ऐसे स्पेक्ट्रम को **रेखा स्पेक्ट्रम** (line spectrum) कहते हैं क्योंकि उत्सर्जित विकिरण स्पेक्ट्रम में चमकीली रेखाओं के रूप में प्रदर्शित होता है, चित्र.3.6 देखें।

इलेक्ट्रॉनिक संरचना के अध्ययन में **रेखा उत्सर्जन स्पेक्ट्रम** (line emission spectrum) का विशेष महत्व होता है। प्रत्येक तत्व का अपना एक विशेष रेखा उत्सर्जन स्पेक्ट्रम होता है। रासायनिक विश्लेषणों में परमाणु स्पेक्ट्रम की अभिलाक्षणिक रेखाएँ अज्ञात परमाणुओं को पहचानने में उसी प्रकार प्रयोग की जाती हैं जैसे कि अंगुलियों के निशान मनुष्यों को पहचानने के लिए प्रयोग किए जाते हैं।

रूबीडियम (Rb), सीज़ियम (Cs), थैलियम (Tl), इंडियम (In), गैलियम (Ga), और स्कैंडियम (Sc) आदि तत्वों की खोज तब हुई थी जब उनके खनिजों का स्पेक्ट्रमी विश्लेषण किया गया था। सूर्य में हीलियम (He) तत्व की उपस्थिति भी स्पेक्ट्रमी विधि द्वारा ज्ञात की गई थी।

हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम

जब हाइड्रोजन गैस का विद्युत-विसर्जन किया जाता है तो H_2 अणु वियोजित होकर उच्च ऊर्जा वाले हाइड्रोजन परमाणु देते हैं जिनसे विविक्त आवृत्तियों वाला विद्युत्-चुंबकीय विकिरण उत्सर्जित होता है। हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम में रेखाओं की कई श्रेणियां होती हैं जिन्हें उनके आविष्कारकों के नाम से जाना जाता है। बामर ने सन् 1885 में प्रायोगिक प्रेक्षणों के आधार पर बताया कि यदि स्पेक्ट्रमी रेखाओं को तरंग-संख्या ($\bar{\nu}$) के रूप में व्यक्त किया जाए तो हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम की दृश्य-क्षेत्र की रेखाओं को निम्नलिखित सूत्र द्वारा दर्शाया जा सकता है :

$$\bar{\nu} = 109{,}677 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{cm}^{-1} \qquad (3.3)$$

जहाँ n एक पूर्णांक है जिसका मान 3 या 3 से अधिक होता है अर्थात् $n = 3,4,5,\ldots$ होता है।

इस सूत्र द्वारा वर्णित रेखाओं को बामर श्रेणी कहा जाता है। हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम में केवल इसी श्रेणी की रेखाएँ विद्युत-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के दृश्य क्षेत्र में प्राप्त होती हैं। स्वीडन के एक स्पेक्ट्रमी वैज्ञानिक जोहानस रिडबर्ग ने बताया कि हाईड्रोजन स्पेक्ट्रम की सभी श्रेणियों की रेखाएं निम्नलिखित सूत्र द्वारा दर्शाई जा सकती है :

$$\bar{\nu} = 109{,}677 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \qquad (3.4)$$

जहाँ $n_1 = 1,2,\ldots$ है और $n_2 = n_1+1, n_1+2\ldots$ है।

109,677 cm^{-1} के मान को हाइड्रोजन का **रिडबर्ग स्थिरांक** कहते हैं। $n_1 = 1,2,3,4$ और 5 वाली रेखाओं की पाँच श्रेणियाँ क्रमशः लाइमैन, बामर, पाशन, ब्रेकेट और फंड श्रेणियाँ कहलाती हैं। सारणी 3.3 में हाईड्रोजन स्पेक्ट्रम की ये श्रेणियाँ दिखाई गई हैं।

सारणी 3.3 परमाणु हाइड्रोजन की स्पेक्ट्रमी रेखाएँ

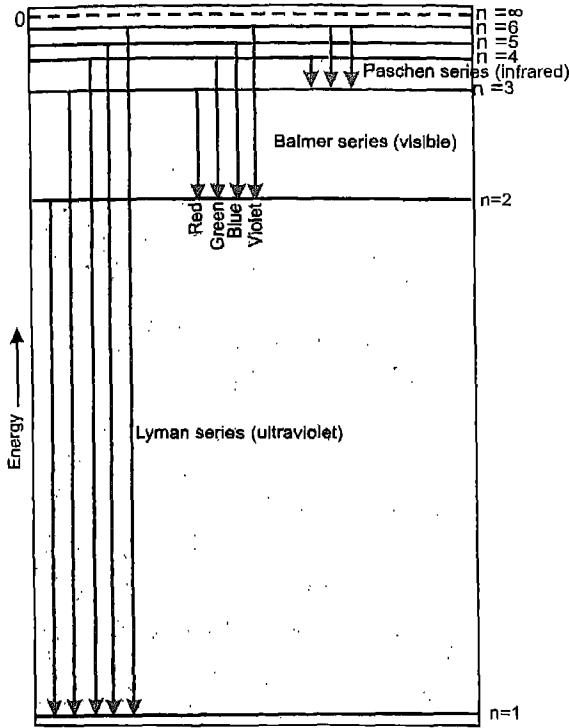
श्रेणी	n_1	n_2	स्पेक्ट्रमी क्षेत्र
लाइमैन	1	2,3,...	पराबैंगनी
बामर	2	3,4,...	दृश्य
पाशन	3	4,5,...	अवरक्त
ब्रेकेट	4	5,6,...	अवरक्त
फंड	5	6,7,...	अवरक्त

चित्र 3.7 में हाइड्रोजन परमाणु की लाइमैन, बामर और पाशन श्रेणियों के संक्रमणों को दिखाया गया है।

हाइड्रोजन का रेखा स्पेक्ट्रम अन्य सभी तत्वों के रेखा स्पेक्ट्रमों की तुलना में सबसे सरल होता है। भारी परमाणुओं का रेखा स्पेक्ट्रम अधिक जटिल होता है। परंतु सभी रेखा स्पेक्ट्रमों में कुछ लक्षण समान होते हैं। जैसे

(i) प्रत्येक तत्व का रेखा स्पेक्ट्रम विशेष प्रकार का होता है।

(ii) प्रत्येक तत्व के रेखा स्पेक्ट्रम में नियमितता होती है।

इन एक-जैसे लक्षणों का क्या कारण हो सकता है? क्या इसका संबंध इन तत्वों के परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना से होता है? इस प्रकार के प्रश्नों के उत्तर जानने की आवश्यकता है। जैसा कि आप आगे देखेंगे कि इन प्रश्नों के उत्तरों ने इन तत्वों के परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना को समझने में सहायता की।

चित्र 3.7 हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन के संक्रमण। यहां संक्रमण की लाइमैन, बामर और पाशन श्रेणियाँ दिखाई गई हैं।

3.3 बोर का परमाणु मॉडल

सन् 1913 में नील बोर ने हाइड्रोजन परमाणु के लिए एक मॉडल दिया जिसने न केवल रदरफोर्ड के अस्थाई परमाणु की समस्या को सुलझाया बल्कि हाइड्रोजन परमाणु के रेखा स्पेक्ट्रम की भी संतोषजनक व्याख्या की। बोर का मॉडल पहला ऐसा परमाणु-मॉडल था जो ऊर्जा के क्वांटमीकरण पर आधारित था। यह मॉडल निम्नलिखित धारणाओं पर आधारित है :

1. हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन, नाभिक के चारों तरफ कई निश्चित वृत्ताकार कक्षाओं में से किसी एक में घूम सकता है। ये वृत्ताकार कक्षाएँ जिन्हें ऊर्जा-स्तर भी कहा जाता है, नाभिक के चारों ओर संकेन्द्रीय रूप में (concentrically) व्यवस्थित होती हैं।
2. इलेक्ट्रॉन केवल उन्हीं कक्षाओं में घूम सकता है जिनके लिए कोणीय संवेग $\frac{h}{2\pi}$ का पूर्णांक गुणक हो। यही कारण है कि केवल कुछ निश्चित कक्षाएँ ही अनुमत होती हैं। किसी पिंड का कोणीय संवेग उसके द्रव्यमान, वेग और गति की कक्षा की त्रिज्या के गुणनफल द्वारा प्राप्त होता है। इस प्रकार, बोर परमाणु में एक इलेक्ट्रॉन के लिए

$$m_e vr = \frac{nh}{2\pi} \quad (3.5)$$

जहाँ $n = 1,2,3,...$ है।

3. इलेक्ट्रॉन की एक निश्चित ऊर्जा होती है जो उस कक्षा की अभिलाक्षणिक होती है जिसमें इलेक्ट्रॉन घूमता है। जब तक इलेक्ट्रॉन किसी एक कक्षा में रहता है, उसकी ऊर्जा में कोई कमी नहीं आती। अतः ये कक्षाएँ या ऊर्जा-स्तर स्थायी* कक्षाएँ (stationary orbits) भी कहलाती हैं। $n = 1$ वाली कक्षा नाभिक के सबसे पास होती है, अतः इस कक्षा में इलेक्ट्रॉन की सबसे कम संभव ऊर्जा होती है क्योंकि वह नाभिक के धनावेश के सबसे पास में है। जैसे-जैसे नाभिक से दूरी बढ़ती जाती है, कक्षा की त्रिज्या और उसमें घूमने वाले इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा भी बढ़ती जाती है। किसी इलेक्ट्रॉन के कम ऊर्जा-स्तर से

कोणीय संवेग

जिस प्रकार रैखिक संवेग, द्रव्यमान (m) और रैखिक वेग (v) का गुणनफल होता है, उसी प्रकार कोणीय संवेग जड़त्व आघूर्ण (I) और कोणीय वेग (w) का गुणनफल होता है। m_e द्रव्यमान वाले इलेक्ट्रॉन के लिए जो नाभिक के चारों ओर r त्रिज्या की वृत्ताकार कक्षा में घूम रहा है,

कोणीय संवेग $= I \times w$

क्योंकि $I = m_e r^2$ और $w = v/r$ जहाँ v रैखिक वेग है अतः कोणीय संवेग $= m_e r^2 \times \frac{v}{r} = m_e vr$

* यहाँ स्थायी कक्षा का अर्थ है कि उस कक्षा में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा स्थायी है अर्थात् वह समय के साथ बदलती नहीं है।

डेनिश भौतिकी वैज्ञानिक नील बोर ने सन् 1911 में कोपेनहेगेन विश्वविद्यालय से पीएच.डी. की उपाधि ग्रहण की। उसके बाद उन्होंने अपना एक वर्ष जे.जे. टामसन और एर्नेस्ट रदरफोर्ड के साथ बिताया। सन् 1913 में वे कोपेनहेगेन लौटे जहाँ वे जीवन पर्यंत रहे। सन् 1920 में 'इंस्टीट्यूट ऑफ थियोरेटिकल फिज़िक्स' के निदेशक बने।

नील बोर
(1885-1962)

अधिक ऊर्जा-स्तर में जाने के लिए ऊर्जा देनी पड़ेगी। किसी इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा इस प्रकार नहीं हो सकती कि वह दो अनुमत कक्षाओं के बीच में घूम सके।

4. जब कोई इलेक्ट्रॉन अधिक ऊर्जा वाली कक्षा (E_2) से कम ऊर्जा वाली कक्षा (E_1) में जाता है, तो ऊर्जा $\Delta E = E_2 - E_1$, ν आवृत्ति के फोटॉन के रूप में उत्सर्जित होती है।

इस प्रकार,

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \tag{3.6}$$

यदि इलेक्ट्रॉन को E_1 से E_2 ऊर्जा-स्तर में ले जाना हो तो ऊर्जा की इतनी ही मात्रा का अवशोषण होना चाहिए। बोर मॉडल की सहायता से, किसी n कक्षा में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा E_n की गणना की जा सकती है। इसे निम्नलिखित व्यंजक द्वारा दिया जा सकता है :

$$E_n = \frac{(-2.18 \times 10^{-18} J)}{n^2} \text{ परमाणु}^{-1}\ n = 1,2,3,\ldots \tag{3.7}$$

$$= -\frac{(13.595 eV)}{n^2} \text{ परमाणु}^{-1} \tag{3.8}$$

इसके अतिरिक्त, प्रत्येक वृत्ताकार कक्षा की त्रिज्या निम्नलिखित समीकरण द्वारा परिकलित की जा सकती है :

$$r_n = 0.529 \text{ Å } (n^2) \text{ जहाँ } n = 1,2,3,\ldots \tag{3.9}$$

हम देखते हैं कि जब n का मान बढ़ता है, तो r_n भी बढ़ता है जिससे यह प्रदर्शित होता है कि नाभिक से कक्षा की दूरी बढ़ती जाती है। प्रथम कक्षा (n=1) की त्रिज्या r_1 जिसे **बोर त्रिज्या** (Bohr radius) भी कहते हैं, 0.529 Å (52.9 pm) होती है।

बोर मॉडल He^+, Li^{2+} आदि आयनों पर भी लागू होता है जिनमें हाइड्रोजन परमाणु की तरह एक इलेक्ट्रॉन होता है और इसीलिए उनको हाइड्रोजन जैसे परमाणु कहा जाता है। ऐसे निकायों के लिए समीकरण 3.8 और 3.9 इस प्रकार हो जाते हैं :

$$E_n = \frac{-(13.595 eV) Z^2}{n^2} \text{ परमाणु}^{-1} \tag{3.10}$$

$$\text{और } r_n = \frac{0.529 \text{Å} (n^2)}{Z} \tag{3.11}$$

जहाँ Z परमाणु संख्या है और He^+ और Li^{2+} के लिए इसका मान क्रमशः 2 और 3 है।

हाईड्रोजन परमाणु के लिए ऋणात्मक इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा (E_n) का क्या अर्थ है?

हाइड्रोजन परमाणु में हर संभव कक्षा में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा के मान में ऋण चिह्न होता है (समीकरण 3.7)। यह ऋण चिह्न क्या दर्शाता है? इस ऋण चिह्न का अर्थ है कि परमाणु में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा, स्थिर अवस्था में स्वतंत्र इलेक्ट्रॉन से कम है। स्थिर अवस्था में स्वतंत्र इलेक्ट्रॉन वह इलेक्ट्रॉन होता है जो नाभिक से अनंत दूरी पर हो और इसकी ऊर्जा को शून्य मान दिया जाता है। गणितीयतः इसका अर्थ है कि समीकरण 3.7 में $n = \infty$ रखा जाए जिससे $E_\infty = 0$ प्राप्त होता है। जैसे ही इलेक्ट्रॉन नाभिक के पास आता है (जैसे n घटता है) E_n का निरपेक्ष मान बढ़ता जाता है और यह अधिक से अधिक ऋणात्मक होता जाता है। जब $n = 1$ हो, तो ऊर्जा का मान सबसे अधिक ऋणात्मक होता है और यह कक्षा सबसे अधिक स्थायी होती है। हम इसे **मूल अवस्था** (ground state) भी कहते हैं।

3.3.1 हाइड्रोजन के उत्सर्जन स्पेक्ट्रम की व्याख्या

बोर सिद्धांत से हम हाइड्रोजन परमाणु के रेखा स्पेक्ट्रम की व्याख्या कर सकते हैं। जब इलेक्ट्रॉन निम्न ऊर्जा-स्तर (कम n मान वाले) से उच्च ऊर्जा-स्तर (अधिक n मान वाले) में जाता है, तो परमाणु विकिरण (ऊर्जा) का अवशोषण करता है। इसके विपरीत, जब इलेक्ट्रॉन उच्च ऊर्जा वाली कक्षा से निम्न ऊर्जा वाली कक्षा में जाता है, तो विकिरण (ऊर्जा) का उत्सर्जन होता है।

आइए, हाइड्रोजन परमाणु में उत्सर्जन प्रक्रिया पर समीकरण 3.7 को लागू करें। माना कि इलेक्ट्रॉन उत्तेजित अवस्था में है जब $n = n_2$ होता है। उत्सर्जन प्रक्रिया में इलेक्ट्रॉन कम ऊर्जा वाले स्तर में जाता है जिसके लिए $n = n_1$ है। प्रारंभिक एवं अंतिम अवस्थाओं के ऊर्जा-अंतर को ΔE द्वारा लिखा जा सकता है

जहाँ $\Delta E = En_2 - En_1$

समीकरण 3.7 का प्रयोग करने पर

$$En_2 = \frac{(-2.18\times10^{-18}\,J)}{n_2^2}$$

$$En_1 = \frac{(-2.18\times10^{-18}\,J)}{n_1^2}$$

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1}$$

$$= \frac{(-2.18\times10^{-18}\,J)}{n_2^2} - \frac{(-2.18\times10^{-18}\,J)}{n_1^2}$$

चूंकि इस संक्रमण से ν आवृत्ति और $h\nu$ ऊर्जा वाले एक फोटॉन का उत्सर्जन होता है, अतः हम लिख सकते हैं कि

$$E = h\nu = (2.18\times10^{-18}\,J)\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) \quad (3.12)$$

चूंकि $h = 6.626\times10^{-34}$ Js

$$\nu = \left(\frac{(2.18\times10^{-18}\,J)}{6.626\times10^{-34}\,Js}\right)\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\nu = (3.29\times10^{15})\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)s^{-1} \quad (3.13)$$

तरंग-संख्या ($\bar{\nu}$) के रूप में, हम कह सकते हैं

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{3.29\times10^{15}\,s^{-1}}{3\times10^{10}\,cm\,s^{-1}}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\bar{\nu} = 109,677\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)cm^{-1} \quad (3.14)$$

यह समीकरण रिडबर्ग समीकरण 3.3 के जैसा है जिसे प्रायोगिक आंकड़ों द्वारा प्राप्त किया गया था। याद रखिए कि हाइड्रोजन परमाणु के उत्सर्जन स्पेक्ट्रम में प्रत्येक स्पेक्ट्रमी रेखा एक विशेष संक्रमण के संगत होती है। जब हम अनेक हाइड्रोजन परमाणुओं का अध्ययन करते हैं तो सभी संभव संक्रमण होते हैं और उनकी संगत सभी स्पेक्ट्रमी रेखाएँ प्रदर्शित होती हैं। किसी स्पेक्ट्रमी रेखा की तीव्रता इस बात पर निर्भर करती है कि एकसमान तरंग-लंबाई (अथवा आवृत्ति) वाले कितने फोटॉन उत्सर्जित होते हैं।

उदाहरण 3.8

हाइड्रोजन परमाणु में n = 5 अवस्था से n = 2 अवस्था वाले संक्रमण के दौरान उत्सर्जित फोटॉन की आवृत्ति और तरंग-लंबाई क्या होगी?

हल

क्योंकि $n_1 = 2$ और $n_2 = 5$ है, इसलिए इस संक्रमण से बामर श्रेणी में एक स्पेक्ट्रमी रेखा प्राप्त होती है। समीकरण 3.12 से हम लिख सकते हैं कि

$$\Delta E = 2.18\times10^{-18}\,J\left[\frac{1}{2^2}-\frac{1}{5^2}\right] = 4.58\times10^{-19}\,J$$

फोटॉन की आवृत्ति को इस प्रकार दिया जा सकता है :

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{4.58\times10^{-19}\,J}{6.62\times10^{-34}\,Js} = 6.91\times10^{14}\,s^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.0\times10^{8}\,ms^{-1}}{6.91\times10^{14}\,s^{-1}} = 434\,nm$$

उदाहरण 3.9

He^{+} की प्रथम कक्षा से संबंधित ऊर्जा की गणना कीजिए। इस कक्षा की त्रिज्या क्या होगी?

हल

समीकरण 3.10 के अनुसार

$$E_n = \frac{-(13.595\,eV)Z^2}{n^2} \text{ परमाणु}^{-1}$$

$n = 1$ और He^+ के लिए $Z = 2$ है, अतः

$$E_1 = \frac{-13.595\,eV \times 4}{1^2}\ 54.380\ eV$$

कक्षक की त्रिज्या समीकरण 3.11 से दी जाती है।

$$r_n = \frac{(0.529\,Å)\,n^2}{Z}$$

चूंकि $n = 1$ और $Z = 2$ है, अतः

$$r_1 = \frac{0.529 \times 1^2}{2} = 0.2645\ Å$$

3.3.2 बोर मॉडल की कमियाँ

इसमें कोई संदेह नहीं कि हाइड्रोजन परमाणु का बोर मॉडल रदरफोर्ड के नाभिकीय मॉडल से बेहतर था। हाइड्रोजन परमाणु के रेखा स्पेक्ट्रम और स्थायित्व की व्याख्या कर सकता था। किन्तु बोर मॉडल एक से अधिक इलेक्ट्रॉन वाले परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों की व्याख्या नहीं कर पाया। यहाँ तक कि यह दो इलेक्ट्रॉनों वाले सरल हीलियम परमाणु के स्पेक्ट्रम को समझाने में असफल रहा। बोर मॉडल केवल हाइड्रोजन परमाणु और हाइड्रोजन जैसे निकायों He^+, Li^{2+} आदि के लिए संतोषजनक रहा। हाइड्रोजन परमाणु के लिए भी परिष्कृत स्पेक्ट्रमी तकनीकों द्वारा प्राप्त स्पेक्ट्रम में सूक्ष्म संरचना की व्याख्या भी बोर सिद्धांत द्वारा नहीं की जा सकी। उच्च विभेदन पर यह देखा गया कि प्रत्येक स्पेक्ट्रमी रेखा वास्तव में एक द्विक है अर्थात् बहुत कम दूरी वाली दो रेखाएँ हैं। बोर सिद्धांत, चुंबकीय-क्षेत्र में स्पेक्ट्रमी रेखाओं के विपाटन (ज़ेमान प्रभाव) और विद्युत्-क्षेत्र में स्पेक्ट्रमी रेखाओं के विपाटन (स्टार्क प्रभाव) को स्पष्ट करने में भी असफल रहा।

3.4 परमाणु का क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल

बोर मॉडल की कमियों को ध्यान में रखते हुए इस बात के लिए प्रयास किए गए कि सभी प्रकार के परमाणुओं के लिए एक अधिक उपयुक्त और साधारण मॉडल का विकास किया जा सके। इस प्रकार के मॉडल के विकास में जिन दो महत्वपूर्ण सिद्धांतों का अधिक योगदान रहा, वे इस प्रकार हैं:

(i) द्रव्य का दोहरा व्यवहार, और

(ii) हाइज़ेनबर्ग का अनिश्चितता सिद्धांत

3.4.1 द्रव्य का दोहरा व्यवहार

फ्रांसीसी भौतिक वैज्ञानिक, लुई दे ब्रॉग्ली ने सन् 1924 में कहा कि विकिरण की तरह द्रव्य को भी दोहरा व्यवहार प्रदर्शित करना चाहिए। अर्थात् द्रव्य के कण तथा तरंगों-दोनों तरह के गुणधर्म होने चाहिए। इसका अर्थ यह है कि जैसे फोटॉन का संवेग और तरंग-लंबाई होती है, उसी तरह इलेक्ट्रॉन का भी संवेग और तरंग-लंबाई होनी चाहिए। दे ब्रॉग्ली ने इसी तर्क के आधार पर किसी द्रव्यमान के कण के लिए तरंग-लंबाई (λ) और संवेग (p) के बीच निम्नलिखित संबंध बताया :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \qquad (3.15)$$

जहाँ m कण का द्रव्यमान, V उसका वेग और p उसका संवेग है। दे ब्रॉग्ली के इन विचारों की प्रयोगों द्वारा पुष्टि तब हुई जब यह देखा गया कि इलेक्ट्रॉनों के पुंज का विवर्तन होता है, जो कि तरंगों का लक्षण है। इस सिद्धांत के आधार पर इलेक्ट्रॉन सूक्ष्मदर्शी की रचना की गई जो इलेक्ट्रॉनों के तरंग जैसे व्यवहार पर उसी तरह आधारित है जैसे कि साधारण सूक्ष्मदर्शी की रचना प्रकाश की तरंग प्रकृति पर आधारित है। आधुनिक वैज्ञानिक शोध-कार्यों में, इलेक्ट्रॉन सूक्ष्मदर्शी एक महत्वपूर्ण उपकरण है क्योंकि इससे किसी वस्तु को 150 लाख गुणा बड़ा करके देखा जा सकता है।

यह ध्यान देने योग्य है कि दे ब्रॉग्ली के अनुसार प्रत्येक गतिशील वस्तु में तरंग के लक्षण होते हैं। साधारण पदार्थों

फ्रांसीसी भौतिक वैज्ञानिक दे ब्रॉग्ली ने सन् 1910 के दशक के शुरू में स्नातक स्तर पर इतिहास पढ़ा। प्रथम विश्व-युद्ध के दौरान रेडियो प्रसारण में उनकी नियुक्ति से विज्ञान में उनकी रुचि हो गई। सन् 1924 में उन्होंने पेरिस विश्वविद्यालय से डी.एससी. की उपाधि प्राप्त की। सन् 1932 से अपनी अवकाश प्राप्ति (सन् 1962) तक वे पेरिस विश्वविद्यालय में आचार्य रहे। सन् 1929 में उन्हें भौतिकी में नोबेल पुरस्कार के द्वारा सम्मानित किया गया।

लुई दे ब्रॉग्ली
(1892-1987)

का अधिक द्रव्यमान होने के कारण उनसे संबंधित तरंग लंबाई इतनी छोटी होती है कि उनके तरंग जैसे लक्षणों का पता नहीं चल पाता। परंतु, इलेक्ट्रॉनों और अन्य अवपरमाणुक कणों, जिनका बहुत कम द्रव्यमान होता है, से संबंधित तरंग लंबाइयों को प्रयोगों द्वारा पहचाना जा सकता है।

उदाहरण 3.10

0.1 kg द्रव्यमान और 10 ms^{-1} वेग से गति कर रही एक गेंद की तरंग लंबाई क्या होगी?

हल

दे ब्रॉग्ली समीकरण 3.15 के अनुसार

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{(6.626\times10^{-34}\,Js)}{(0.1kg)(10ms^{-1})}$$

$$= 6.626 \times 10^{-34} m \; [J = kg\,m^2\,s^{-2}]$$

उदाहरण 3.11

एक इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान 9.1×10^{-31} kg है। यदि इसकी गतिज ऊर्जा 3.0×10^{-25} J हो तो इसकी तरंग लंबाई की गणना कीजिए।

हल

चूंकि गतिज ऊर्जा $= \frac{1}{2} m v^2$

$$v = \left(\frac{2\times \text{गतिज ऊर्जा}}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left(\frac{2\times3.0\times10^{-25}\,kg\,m^2s^{-2}}{9.1\times10^{-31}\,kg}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 812\,ms^{-1}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626\times10^{-34}\,Js}{(9.1\times10^{-31}kg)(812ms^{-1})}$$

$$= 8967\times10^{-10}\,m$$

$$= 8967\,Å$$

(यह विद्युत-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के किस क्षेत्र से संबंधित है?)

उदाहरण 3.12

3.6 Å तरंग लंबाई वाले एक फोटॉन के द्रव्यमान की गणना कीजिए।

हल

$\lambda = 3.6\,Å = 3.6\times10^{-10}\,m$

फोटॉन का वेग = प्रकाश का वेग

$$m = \frac{h}{\lambda v} = \frac{6.626\times10^{-34}\,Js}{(3.6\times10^{-10}m)(3.0\times10^{8}\,ms^{-1})}$$

$$= 6.135\times10^{-29}\,kg$$

3.4.2 हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत

द्रव्य और विकिरण के दोहरे व्यवहार के फलस्वरूप एक जर्मन भौतिकी वैज्ञानिक ने सन् 1927 में अनिश्चितता का सिद्धांत दिया। इसके अनुसार, किसी इलेक्ट्रॉन की एकदम सही स्थिति और एकदम सही वेग का एक साथ निर्धारण करना असंभव है। यह सिद्धांत सभी प्रकार के पिंडों पर लागू होता है परंतु कम द्रव्यमान वाले पिंडों के लिए इसका महत्व और बढ़ जाता है। हाइज़ेनबर्ग को सन् 1932 में भौतिकी में नोबेल पुरस्कर प्रदान किया गया।

आइए, अनिश्चितता सिद्धांत को एक उदाहरण के द्वारा समझें। मान लीजिए आपसे किसी अचिह्नित मीटर पैमाने से किसी कागज की मोटाई नापने के लिए कहा जाता है। स्पष्टतया प्राप्त परिणाम सही नहीं होगा और अर्थहीन होगा। कागज की मोटाई को सही-सही नापने के लिए आपको कागज की मोटाई से कम इकाई वाले अचिह्नित उपकरण का प्रयोग करना होगा। इसी प्रकार, इलेक्ट्रॉन की स्थिति को निर्धारित करने के लिए आपको एक ऐसे 'मीटर पैमाने' की आवश्यकता होगी जिसका अंशाकन इलेक्ट्रॉन की विमाओं से छोटे मात्रकों में हो। इलेक्ट्रॉन की स्थिति ज्ञात करने के लिए, हमें इसे 'प्रकाश' अथवा विद्युत-चुंबकीय विकिरण द्वारा प्रदीप्त करना होगा। प्रयुक्त 'प्रकाश' की तरंग लंबाई इलेक्ट्रॉन की विमाओं से कम होनी चाहिए। परंतु एसे 'प्रकाश' के फ़ोटॉन की बहुत अधिक ऊर्जा होगी।

ऐसे प्रकाश का उच्च संवेग $\left(p=\frac{h}{\lambda}\right)$ वाला फ़ोटॉन, इलेक्ट्रॉन से टकराने पर उसकी ऊर्जा में परिवर्तन कर देगा। इसमें संदेह नहीं कि इस प्रक्रिया से हम इलेक्ट्रॉन की स्थिति तो सही प्रकार निर्धारित कर लेंगे परंतु टकराने की प्रक्रिया के पश्चात् हमें उसके वेग के बारे में बहुत कम जानकारी होगी।

इर्विन श्रोडिंगर ऑस्ट्रिया के भौतिकी के वैज्ञानिक थे। उन्होंने सन् 1910 में सैद्धांतिक भौतिकी में वियना विश्वविद्यालय से पीएच.डी. की उपाधि प्राप्त की। प्लांक के कहने पर सन् 1927 में उन्होंने बर्लिन विश्वविद्यालय में प्लांक के बाद कार्यभार संभाला। सन् 1933 में हिटलर और नाज़ी की नीतियों के अपने विरोध के कारण वे बर्लिन छोड़कर सन् 1936 में वापस आस्ट्रिया लौट गए। जब जर्मनी के आस्ट्रिया पर आक्रमण के बाद उन्हें आचार्य के पद से हटा दिया गया तो इसके बाद वे आयरलैंड (डबलिन) चले गए जहाँ वे सत्रह साल रहे। सन् 1933 में उन्हें पी.ए.एम. डिराक के साथ संयुक्त रूप से भौतिकी में नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया।

इर्विन श्रोडिंगर
(1887-1961)

बोर के मॉडल की असफलता के कारण

अब आप बोर के मॉडल की असफलता के कारणों को समझ सकते हैं। बोर मॉडल में, एक इलेक्ट्रॉन को एक आवेशित कण के रूप में नाभिक के चारों ओर निश्चित वृत्ताकार कक्षाओं में घूमता हुआ माना जाता है। बोर मॉडल में, इलेक्ट्रॉन के तरंग लक्षण पर कोई विचार नहीं किया गया। कोई कक्षा एक निश्चित पथ होती है और इस पथ को पूरी तरह तभी परिभाषित किया जा सकता है जब इलेक्ट्रॉन की सही स्थिति और सही वेग, दोनों एक साथ ज्ञात हों। हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत के अनुसार ऐसा संभव नहीं है। इस प्रकार, **हाइड्रोजन परमाणु का बोर मॉडल न केवल द्रव्य के दोहरे व्यवहार के बारे में बात नहीं करता बल्कि हाइजेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत के भी विपरीत है।**

बोर मॉडल की इस प्रकार की भीतरी कमजोरियों के कारण इसे अन्य परमाणुओं पर लागू नहीं किया गया। अतः परमाणु संरचना के बारे में ऐसे विचारों की आवश्यकता थी जिनसे प्राप्त परमाणु-मॉडल द्रव्य के तरंग-कण वाले दोहरे व्यवहार को ध्यान में रखे और हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत के अनुरूप हो। ऐसा क्वांटम यांत्रिकी के उद्गम द्वारा संभव हुआ।

3.5 परमाणु का क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल

न्यूटन के गति के नियमों के आधार पर विकसित चिरसम्मत यांत्रिकी द्वारा स्थूल पदार्थों जैसे गिरते हुए पत्थर, चक्कर लगाते हुए ग्रहों आदि – जिनका कण जैसा व्यवहार होता है, की गति का सफलतापूर्वक वर्णन किया जा सकता है। किन्तु जब इसे अतिसूक्ष्म कणों जैसे इलेक्ट्रॉनों, अणुओं और परमाणुओं पर लागू किया जाता है, तो यह असफल हो जाता है। ऐसा वास्तव में इस कारण होता है क्योंकि चिरसम्मत यांत्रिकी द्रव्य के दोहरे व्यवहार की संकल्पना तथा हाइजेनबर्ग अनिश्चितता नियम की उपेक्षा करती है। द्रव्य के दोहरे व्यवहार को ध्यान में रखकर विकसित विज्ञान की शाखा को **क्वांटम यांत्रिकी** (quantum mechanics) कहते हैं।

क्वांटम यांत्रिकी एक सैद्धांतिक विज्ञान है जिसमें उन अतिसूक्ष्म वस्तुओं की गतियों का अध्ययन किया जाता है जो तरंग और कण – दोनों के गुणधर्म दर्शाती हैं। यह ऐसी वस्तुओं की गति के नियमों को निश्चित करती है। जब क्वांटम यांत्रिकी को स्थूल वस्तुओं, जिनके तरंग जैसे गुणधर्म महत्वपूर्ण नहीं होते हैं, पर लागू किया जाता है तो चिरसम्मत यांत्रिकी के परिणामों जैसे ही परिणाम प्राप्त होते हैं।

सन् 1926 में वर्नर हाइज़ेनबर्ग और इर्विन श्रोडिंगर द्वारा अलग-अलग क्वांटम यांत्रिकी का विकास किया गया। यहाँ पर हम श्रोडिंगर द्वारा विकसित क्वांटम यांत्रिकी पर ही चर्चा करेंगे जो तरंगों की गति पर आधारित है। क्वांटम यांत्रिकी का मूल समीकरण **श्रोडिंगर समीकरण** है जिसे श्रोडिंगर ने प्रस्तुत किया। इसके लिए श्रोडिंगर को सन् 1933 में भौतिकी का नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया। यह समीकरण, जो दे ब्रॉग्ली द्वारा बताए गए पदार्थ के कण और तरंग वाले दोहरे व्यवहार को ध्यान में रखता है, काफ़ी जटिल है और इसे हल करने के लिए गणित का अधिक ज्ञान होना आवश्यक है। इस समीकरण को विभिन्न निकायों पर लागू करने पर प्राप्त हलों के बारे में आप आगे की कक्षाओं में पढ़ेंगे।

ऐसे निकायों (परमाणु अथवा अणु) के लिए, जिनकी ऊर्जा समय के साथ नहीं बदलती है, श्रोडिंगर समीकरण इस प्रकार लिखा जाता है :

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

जहाँ $\hat{H}$ एक गणितीय संकारक है जिसे हेमिल्टोनियन

कहते हैं। श्रोडिंगर ने बताया कि निकाय की कुल ऊर्जा के व्यंजक से इस संकारक को कैसे लिख जा सकता है। श्रोडिंगर समीकरण के हल से E और ψ के मान प्राप्त होते हैं।

हाइड्रोजन परमाणु तथा श्रोडिंगर समीकरण

जब श्रोडिंगर समीकरण को हाइड्रोजन परमाणु के लिए हल किया जाता है तो उससे इलेक्ट्रॉन के संभव ऊर्जा-स्तर और उनके संगत तरंग-फलन [(ψ) जिन्हें परमाणु कक्षक या हाइड्रोजन कक्षक भी कहा जाता है] प्राप्त होते हैं। ये क्वांटित ऊर्जा-स्तर तथा उनके संगत तरंग-फलन श्रोडिंगर समीकरण के हल के फलस्वरूप प्राप्त होते हैं। इन्हें तीन क्वांटम संख्याओं - मुख्य क्वांटम संख्या n, दिगंशी क्वांटम संख्या l तथा चुंबकीय क्वांटम संख्या m_l द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है। जब इलेक्ट्रॉन किसी ऊर्जा-स्तर में होता है, तो उसके संगत तरंग-फलन में इलेक्ट्रॉन के बारे में सारी जानकारी विद्यमान होती है। तरंग-फलन एक गणितीय फलन है जिसका मान परमाणु में इलेक्ट्रॉन के निर्देशांकों पर निर्भर करता है। हाइड्रोजन परमाणु के लिए क्वांटम यांत्रिकी द्वारा प्राप्त परिणाम, हाइड्रोजन परमाणु के स्पेक्ट्रम के सभी पहलुओं की सफलतापूर्वक प्रागुक्ति करते हैं। इसके अतिरिक्त यह कुछ उन परिघटनाओं के बारे में भी व्याख्या करता है जो बोर मॉडल द्वारा स्पष्ट नहीं की जा सकीं।

श्रोडिंगर समीकरण को बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं पर लागू करने पर कुछ कठिनाइयाँ सामने आती हैं। बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के लिए श्रोडिंगर समीकरण का यथार्थ (exact) हल नहीं दिया जा सकता था। इस कठिनाई को सन्निकटन विधि के प्रयोग द्वारा दूर किया गया। कंप्यूटर की सहायता से गणना करने पर पता चलता है कि हाइड्रोजन के अतिरिक्त अन्य परमाणुओं के कक्षक, हाइड्रोजन परमाणु के कक्षकों से बहुत अधिक भिन्न नहीं हैं। इनमें मुख्य भिन्नता नाभिक में आवेश के बढ़ने के कारण होती है जिसके कारण कक्षक कुछ छोटे हो जाते हैं। आप आगे उपभागों 3.5.4 और 3.5.5 में पढ़ेंगे कि बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के कक्षकों की ऊर्जाएँ n और l क्वांटम संख्याओं पर निर्भर करती है जबकि हाइड्रोजन परमाणु के कक्षकों की ऊर्जा केवल n क्वांटम संख्या पर निर्भर करती है।

3.5.1 परमाणु के क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल के प्रमुख लक्षण

परमाणु का क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल, परमाणु-संरचना का वह चित्र है जो परमाणुओं पर श्रोडिंगर समीकरण लागू करने से प्राप्त होता है। परमाणु के क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल के निम्नलिखित विशेष लक्षण हैं।

1. परमाणुओं में इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा क्वांटित होती है अर्थात् इसके केवल कुछ विशेष मान ही हो सकते हैं।
2. इलेक्ट्रॉनों के तरंग – जैसे गुणधर्मों के कारण क्वांटित इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा-स्तरों का अस्तित्व होता है।

कक्षा एवं कक्षक

कक्षा तथा कक्षक का अर्थ समान नहीं है। कक्षा, जिसे बोर ने प्रतिपादित किया, नाभिक के चारों ओर एक वृत्ताकार पथ होता है जिसमें इलेक्ट्रॉन गति करता है। हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत के अनुसार, इलेक्ट्रॉन के इस पथ का सही निर्धारण करना असंभव है। अतः बोर की कक्षाओं का कोई वास्तविक अर्थ नहीं है तथा इनके अस्तित्व को कभी भी प्रयोगों द्वारा दर्शाया नहीं जा सकता है। इसके विपरीत, कक्षक एक क्वांटम यांत्रिकीय धारणा है तथा यह परमाणु में किसी एक इलेक्ट्रॉन के तरंग-फलन ψ का वर्णन करता है। इसे तीन क्वांटम संख्याओं (n, l और m_l) द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है तथा इसका मान इलेक्ट्रॉन के निर्देशांकों पर निर्भर करता है। वैसे तो ψ का अपने आप में कोई भौतिक अर्थ नहीं होता है परंतु तरंग-फलन के वर्ग अर्थात् $|\psi^2|$ का भौतिक अर्थ होता है। किसी परमाणु के किसी बिंदु पर, $|\psi^2|$, उस बिंदु पर प्रायिकता घनत्व का मान देता है। प्रायिकता घनत्व ($|\psi^2|$) प्रति इकाई आयतन प्रायिकता का मान होता है। $|\psi^2|$ और एक छोटे आयतन [जिसे आयतन अवयव (volume element) कहा जाता है] का गुणनफल, उस आयतन में इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता को व्यक्त करता है। यहाँ कम आयतन लेने का यह कारण है कि $|\psi^2|$ का मान त्रिविम (space) में एक क्षेत्र से दूसरे क्षेत्र में बदलता रहता है, परंतु एक छोटे आयतन अवयव में इसके मान को स्थिर माना जा सकता है। किसी दिए गए निश्चित आयतन में, इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की कुल प्रायिकता, $|\psi^2|$ और संगत आयतन अवयवों के समस्त गुणनफलों को जोड़कर प्राप्त की जा सकती है। अतः इस प्रकार, किसी कक्षक में सम्भावित इलेक्ट्रॉन वितरण का पता लगाना संभव है।

3. किसी परमाणु में, इलेक्ट्रॉन की सही स्थिति तथा सही वेग को साथ-साथ ज्ञात नहीं किया जा सकता है (हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत)। अतः किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन के पथ को ज्ञात नहीं किया जा सकता है। इसीलिए, हम परमाणु के विभिन्न बिंदुओं पर इलेक्ट्रॉन के होने की प्रायिकता (probability) की संकल्पना के बारे में बात करते हैं। इसके विषय में आप आगे पढ़ेंगे।
4. **किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन के तरंग-फलन ψ को परमाणु कक्षक कहते हैं।** जब किसी इलेक्ट्रॉन की किसी तरंग-फलन द्वारा व्याख्या की जाती है, तो हम यह कहते हैं कि इलेक्ट्रॉन उस कक्षक में उपस्थित होता है। चूंकि किसी इलेक्ट्रॉन के लिए बहुत से तरंग-फलन संभव होते हैं, अतः परमाणु में कई परमाणु-कक्षक होते हैं। परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना, इन एक-इलेक्ट्रॉन कक्षक तरंग फलनों अथवा कक्षकों पर ही आधारित है। प्रत्येक कक्षक में, इलेक्ट्रॉन की निश्चित ऊर्जा होती है। किसी भी कक्षक में दो से अधिक इलेक्ट्रॉन नहीं रह सकते हैं। किसी बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणु में, इलेक्ट्रॉन ऊर्जा के बढ़ते हुए क्रम में विभिन्न कक्षकों में भरे जाते हैं। इसलिए बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणु में, प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के लिए एक कक्षक तरंग-फलन होता है जो उस कक्षक का अभिलाक्षणिक होता है जिसमें इलेक्ट्रॉन उपस्थित होता है। परमाणु में इलेक्ट्रॉन के बारे में सारी जानकारी उसके कक्षक तरंग-फलन, ψ, में उपस्थित होती है तथा क्वांटम यांत्रिकी के द्वारा ψ से इस जानकारी को प्राप्त करना संभव हो पाता है।
5. किसी परमाणु में किसी बिंदु पर इलेक्ट्रॉन के उपस्थित होने की प्रायिकता, उस बिंदु पर कक्षक तरंग फलन के वर्ग $|\psi^2|$ के समानुपाती होती है। $|\psi^2|$ को **प्रायिकता घनत्व** (probability density) कहा जाता है और यह हमेशा धनात्मक होती है। **किसी परमाणु के विभिन्न बिंदुओं पर $|\psi^2|$ के मान से, नाभिक के चारों ओर उस क्षेत्र का पता लगाना संभव है जहाँ पर इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की संभावना बहुत अधिक होगी।**

3.5.2 कक्षक और क्वांटम संख्याएँ

किसी परमाणु में कई कक्षक संभव होते हैं। गुणात्मक रूप में, इन कक्षकों में उनके आकार, आकृति और अभिविन्यास के आधार पर अंतर किया जा सकता है। छोटे आकार के कक्षक का यह अर्थ है कि नाभिक के पास इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता अधिक है। इसी प्रकार, आकृति और अभिविन्यास यह बताते हैं कि इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता, किसी एक दिशा में दूसरी दिशा की अपेक्षा अधिक है।

क्वांटम संख्याओं द्वारा परमाणु कक्षकों में सही से अंतर किया जा सकता है। प्रत्येक कक्षक को तीन क्वांटम संख्याओं n, l और m_l द्वारा दर्शाया जाता है। **मुख्य क्वांटम संख्या n,** एक धनात्मक पूर्णांक होती है और इसके मान 1,2,3,... आदि हो सकते हैं। मुख्य क्वांटम संख्या से कक्षक के आकार और बहुत हद तक उसकी ऊर्जा के बारे में पता चलता है। हाइड्रोजन और हाइड्रोजन जैसे निकायों (उदाहरण के लिए He^+, Li^{2+} आदि) के लिए यह अकेले ही कक्षक के आकार और ऊर्जा को निर्धारित करता है। n का मान जितना अधिक होगा, कक्षक की ऊर्जा भी उतनी ही अधिक होगी। मुख्य क्वांटम संख्या से कोश (shell) का भी पता चलता है। किसी कोश में n^2 कक्षक होते हैं। n के निश्चित दिए गए मान के लिए सभी कक्षक परमाणु का एक कोश बनाते हैं और उन्हें निम्नलिखित अक्षरों द्वारा दिखाया जाता है :

n	=	1	2	3	4
कोश	=	K	L	M	N

प्रत्येक कोश में एक या अधिक उपकोश (sub shells) या उपस्तर होते हैं। किसी मुख्य कोश में उपकोशों की संख्या n के बराबर होती है। $n = 1$ कोश में केवल एक उपकोश होता है। इसी प्रकार $n = 2$ कोश में दो उपकोश, $n = 3$ में तीन उपकोश होते हैं। n के अन्य मानों के लिए भी ऐसा लिखा जा सकता है। किसी कोश के उपकोशों को **दिगंशी या गौण क्वांटम संख्या** (azimuthal या subsidiary quantum number) l से प्रदर्शित करते हैं।

n के दिए गए मान के लिए, l के 0 से $(n-1)$ तक n मान हो सकते हैं। उदाहरण के लिए, जब $n = 1$ होता है तो l का केवल एक मान 0 होता है और इसलिए एक ही उपकोश होता है। जब $n = 2$ होता है, तो l के मान, 0 और 1 होंगे जिनके संगत दो उपकोश होंगे। जब $n = 3$ होता है तो तीन उपकोश होते हैं जिनके l के मान 0, 1 और 2 होते हैं।

l के विभिन्न मानों के संगत उपकोशों को निम्नलिखित चिह्नों द्वारा दर्शाया जाता है :

l	=	0	1	2	3	4	5
संकेतन (notation)		*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*

सारणी 3.4 में दी गई मुख्य क्वांटम संख्या के लिए l के संभव मान और संगत उपकोशों के संकेतन दिए गए हैं।

सारणी 3.4 उपकोश संकेतन

n	l	उपकोश संकेतन
1	0	1s
2	0	2s
2	1	2p
3	0	3s
3	1	3p
3	2	3d
4	0	4s
4	1	4p
4	2	4d
4	3	4f

किसी उपकोश में कक्षकों की संख्या

प्रत्येक उपकोश में एक या अधिक कक्षक होते हैं। **किसी उपकोश में कक्षकों की संख्या $(2l + 1)$ द्वारा दी जाती है।** किसी $l = 0$ उपकोश में, $2(0) + 1 = 1$ कक्षक होता है। $l = 1$ वाले उपकोश में, $2(l) + 1 = 3$ कक्षक होंगे। इसी प्रकार $l = 2$ वाले उपकोश में, $2(2)+1 = 5$ कक्षक होंगे। दूसरे शब्दों में,

उपकोश संकेतन	=	s	p	d	f	g
l का मान	=	0	1	2	3	4
कक्षकों की संख्या	=	1	3	5	7	9

s उपकोश में एक कक्षक, p उपकोश में तीन कक्षक, d उपकोश में 5 कक्षक होते हैं और आगे भी ऐसा लिखा जा सकता है। क्वांटम संख्या l, उपकोश में कक्षकों की आकृति भी बताती है।

किसी दिए गए उपकोश में, प्रत्येक कक्षक **चुंबकीय क्वांटम संख्या** (magnetic quantum number) m_l, द्वारा प्रदर्शित किया जाता है जो कि कक्षक के अभिविन्यास के बारे में जानकारी देता है। l द्वारा दिए गए किसी उपकोश के लिए m_l के $(2l + 1)$ मान इस प्रकार दिए जाते हैं :

$$m_l = -l, -(l-1), \ldots 0, \ldots (l-1), l$$

अतः $l = 0$ के लिए, m_l का एक ही स्वीकृत मान, 0 होता है अर्थात् एक s कक्षक होता है। $l = 1$ के लिए, m_l -1, 0 और $+1$ हो सकता है, अतः तीन p कक्षक होंगे। $l = 2$ के लिए, m_l $-2, -1, 0, 1,$ और 2 हो सकता है, इसलिए पाँच d कक्षक होंगे। यह याद रखने योग्य है कि m_l के मान l से प्राप्त होते हैं और l के मान n से प्राप्त होते हैं।

किसी परमाणु में प्रत्येक कक्षक n, l और m_l मानों के समुच्चय द्वारा दिखाया जाता है। अतः क्वांटम संख्याओं $n = 2, l = 1$ और $m_l = 0$ द्वारा वर्णित कक्षक ऐसा कक्षक होता है जो दूसरे कोश के p उपकोश में होता है। इसलिए उसे 2p कक्षक कहा जाता है।

परमाणु कक्षकों को दर्शाने वाली तीनों क्वांटम संख्याओं को इन कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों को दर्शाने के लिए भी प्रयुक्त किया जा सकता है। परंतु, एक चौथी क्वांटम संख्या, जिसे **प्रचक्रण क्वांटम संख्या** (spin quantum number), m_s कहते हैं, किसी इलेक्ट्रॉन का पूर्ण रूप से वर्णन करने के लिए आवश्यक है। किसी इलेक्ट्रॉन में आवेश और द्रव्यमान के अतिरिक्त नैज (intrinsic) प्रचक्रण कोणीय संवेग, जिसे आमतौर पर प्रचक्रण कहा जाता है, उपस्थित होता है। इलेक्ट्रॉन का कोणीय संवेग एक सदिश राशि है और इसके किसी चुने हुए अक्ष के सापेक्ष दो अभिविन्यास हो सकते हैं। इन दो अभिविन्यासों में प्रचक्रण क्वांटम संख्या m_s द्वारा भेद किया जा सकता है। m_s का मान $+½$ या $-½$ हो सकता है। इन्हें **इलेक्ट्रॉन की दो प्रचक्रण अवस्थाएँ** (spin states) भी कहते हैं और आमतौर पर दो तीरों $\uparrow$ (ऊपरी प्रचक्रण, spin up) और $\downarrow$ (निचला प्रचक्रण, spin down) द्वारा दर्शाया जाता है।

विभिन्न m_s मान वाले दो इलेक्ट्रॉन (एक $+½$ और दूसरा $-½$) विपरीत प्रचक्रण वाले कहलाते हैं। किसी कक्षक में दो से अधिक इलेक्ट्रॉन नहीं हो सकते हैं और इन दोनों इलेक्ट्रॉनों का विपरीत प्रचक्रण होना चाहिए।

संक्षेप में, हम कह सकते हैं कि चारों क्वांटम संख्याएँ निम्नलिखित जानकारी देती हैं :

1. n से कोश का बोध होता है। यह कक्षक का आकार और काफी हद तक उसकी ऊर्जा का निर्धारण करता है।

2. n^{th} वे कोश में, n उपकोश होते हैं जिन्हें l द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। l कक्षक की आकृति बताता है। प्रत्येक प्रकार के उपकोश में $(2l + 1)$ कक्षक होते हैं अर्थात् प्रत्येक उपकोश में एक s कक्षक $(l = 0)$, तीन p कक्षक $(l = 1)$ और पाँच d कक्षक $(l = 2)$ हो सकते हैं। l कुछ हद तक बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणु के कक्षक की ऊर्जा का भी निर्धारण करता है।
3. m_l कक्षक के अभिविन्यास को प्रदर्शित करता है। l के किसी दिए गए मान के लिए, m_l के $(2l + 1)$ मान होते हैं। इतनी ही संख्या प्रत्येक उपकोश में कक्षकों की होती है। इसका यह अर्थ है कि कक्षकों की संख्या, उनके अभिविन्यासों के तरीकों के बराबर होती है।
4. m_s इलेक्ट्रॉन के प्रचक्रण के अभिविन्यास को बताता है।

उदाहरण 3.13

मुख्य क्वांटम संख्या $n = 3$ से संबंधित कक्षकों की कुल संख्या क्या होती है?

हल

$n = 3$ के लिए, l के 0, 1 और 2 मान संभव है। इसलिए, एक 3*s* कक्षक होता है जिसके लिए $n = 3$, $l = 0$ और $m_l = 0$ होते हैं। तीन 3*p* कक्षक होते हैं जिनके लिए $n = 3, l = 1$ और $m_l = -1, 0$ या 1 होता है इसी प्रकार पाँच 3*d* कक्षक होते हैं जिनके लिए $n = 3, l = 2$ और $m_l = -2, -1, 0, 1$ या 2 हो सकता है। इसलिए कक्षकों की कुल संख्या 1+3+5 = 9 होती है।

उदाहरण 3.14

s, p, d, f संकेतन का प्रयोग करके निम्नलिखित क्वांटम संख्याओं वाले कक्षक के बारे में बताइए :

(क) $n = 2, \quad l = 1$
(ख) $n = 4, \quad l = 0$
(ग) $n = 5, \quad l = 3$
(घ) $n = 3, \quad l = 2$

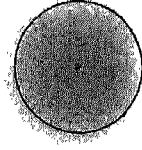
हल

	n	l	कक्षक
(क)	2	1	2*p*
(ख)	4	0	4*s*
(ग)	5	3	5*f*
(घ)	3	2	3*d*

3.5.3 परमाणु कक्षकों की आकृतियाँ

किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन का कक्षक तरंग फलन (या कक्षक) ψ का अपने आप में कोई भौतिक अर्थ नहीं होता है। यह केवल इलेक्ट्रॉन के निर्देशांकों का गणितीय फलन होता है। तरंग-फलन के वर्ग $|\psi^2|$, का भौतिक अर्थ होता है। परमाणु में किसी बिंदु पर $|\psi^2|$ का मान, उस बिंदु पर प्रायिकता घनत्व के बारे में बताता है। $|\psi^2|$ की यह व्याख्या जर्मनी के भौतिकी वैज्ञानिक मैक्स बॉर्न ने दी। किसी परमाणु में, प्रायिकता घनत्व $|\psi^2|$ सब जगह एक समान नहीं होता है। यह किसी क्षेत्र में अधिक होता है और कुछ अन्य क्षेत्रों में कम होता है। अतः परमाणु कक्षकों की कल्पना करने के लिए, हमें परमाणु कक्षक के प्रायिकता घनत्व $|\psi^2|$ पर आधारित आरेख बनाने चाहिए।

कक्षकों की आकृति को, विभिन्न कक्षकों के लिए स्थिर प्रायिकता घनत्व वाले सीमा-सतह आरेखों (boundary surface diagrams) द्वारा काफी सही ढंग से प्रदर्शित किया जा सकता है। इस निरूपण में, किसी कक्षक के लिए त्रिविम में एक ऐसी परिसीमा-सतह या परिपृष्ठ (contour surface) को आरेखित किया जाता है जिस पर प्रायिकता घनत्व $|\psi^2|$ का मान स्थिर हो। सैद्धांतिक रूप में, किसी कक्षक के लिए, ऐसे कई परिसीमा-सतह आरेख संभव होते हैं। परंतु किसी दिए गए कक्षक के लिए स्थिर प्रायिकता घनत्व वाले केवल वे परिसीमा-सतह आरेख ही कक्षक की आकृति के अच्छे निरूपण माने जाते हैं जिनके द्वारा निर्धारित क्षेत्र या आयतन में इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता काफी अधिक (जैसे 90%) होती है। आप यह पूछ सकते हैं कि हम ऐसा परिपृष्ठ आरेख क्यों नहीं बनाते हैं जिसके भीतर के क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता 100% हो? इसका उत्तर यह है कि नाभिक से किसी निश्चित दूरी पर भी इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की कुछ प्रायिकता अवश्य होती है, भले ही उसका मान बहुत कम क्यों न हो। अतः इसलिए निश्चित आकार के ऐसे परिसीमा-सतह आरेखों को बनाना संभव नहीं है जिनके अंदर इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता 100% हो।

1*s* कक्षक के लिए परिसीमा-सतह आरेख को चित्र 3.8 में दिखाया गया है। वास्तव में यह एक गोला (sphere) होता है जिसके केन्द्र पर नाभिक होता है। दो-विमाओं में यह गोला एक वृत्त की तरह दिखाई देता है। इस गोले की परिसीमा के अंदर इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता 90% होती है। जैसाकि पहले बताया गया है।

चित्र 3.8 1s कक्षक की परिसीमा-सतह आरेख। इस कक्षक के लिए, तरंग-फलन और प्रायिकता घनत्व दोनों के सदैव धन चिह्न होते हैं।

मुख्य क्वांटम संख्या, n के प्रत्येक मान के लिए एक s कक्षक होता है। सभी s कक्षक गोलतः सममित होते हैं अर्थात् किसी निश्चित दूरी पर इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता सभी दिशाओं में समान होती है। n के मान के बढ़ने के साथ, s कक्षक का आकार भी बढ़ता जाता है। अतः 4s>3s>2s>1s।

तीन $2p$ कक्षकों ($l = 1$) के लिए परिसीमा-सतह आरेख चित्र 3.9 में दिखाए गए हैं। इन चित्रों में नाभिक मूल बिंदु (origin) पर होता है। यहां s कक्षकों के विपरीत, परिसीमा-सतह आरेख गोलाकार नहीं हैं। आप देख सकते हैं कि प्रत्येक p कक्षक के दो भाग होते हैं जिन्हें खंड (lobes) कहा जाता है और ये नाभिक से गुजरने वाले तल के दोनों ओर स्थित होते हैं। दोनों खंड एक-दूसरे को स्पर्श नहीं करते हैं। तीनों p कक्षकों का आकार, आकृति और ऊर्जा एक समान होती है। ये कक्षक केवल खंडों के अभिविन्यासों में आपस में भिन्न होते हैं। क्योंकि ये खंड x, y या z अक्षों की ओर निर्दिष्ट माने जा सकते हैं, इसलिए उन्हें $2p_x$, $2p_y$ और $2p_z$ द्वारा दर्शाया जाता है। यहाँ यह समझ लेना चाहिए कि m_l के मानों (−1, 0 और +1) तथा x, y और z अक्षों के बीच कोई आम संबंध नहीं है। हमारे लिए यह याद रखना पर्याप्त है कि चूंकि m_l के तीन संभव मान होते हैं, अतः तीन p कक्षक होंगे जिनके अक्ष आपस में एक-दूसरे के लंबवत् होते हैं। s कक्षकों की तरह, p कक्षकों के लिए भी मुख्य क्वांटम संख्या के बढ़ने के साथ कक्षकों का आकार और ऊर्जा बढ़ते हैं। अतः विभिन्न p कक्षकों का आकार और ऊर्जा इस क्रम में होते हैं : $4p>3p>2p$।

कक्षकों की आकृतियों के बारे में और आप अगली कक्षा में पढ़ेंगे।

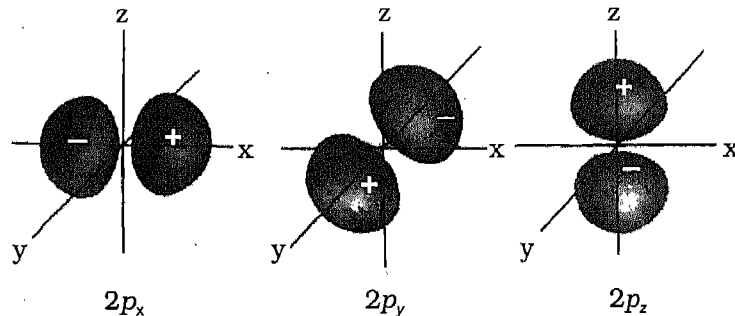
3.5.4 कक्षकों की ऊर्जाएँ

हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा केवल मुख्य क्वांटम संख्या द्वारा निर्धारित होती है। अतः कक्षकों की ऊर्जा इस क्रम में बढ़ती है :

$1s<2s = 2p < 3s=3p=3d < 4s=4p=4d=4f<$

हालांकि $2s$ और $2p$ कक्षकों की आकृतियाँ भिन्न होती हैं फिर भी इन दोनों कक्षकों, $2s$ या $2p$, में उपस्थित इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा बराबर होगी।

हाइड्रोजन परमाणु का $1s$ कक्षक सबसे स्थायी अवस्था को दर्शाता है और इसे मूल अवस्था (ground state) कहते हैं। इस कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन, नाभिक से सबसे अधिक प्रबलता से जुड़ा रहता है। हाइड्रोजन परमाणु में $2s$, $2p$ या उच्च कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉन को उत्तेजित अवस्था में कहा जाता है।

हाइड्रोजन के विपरीत, बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा, न केवल मुख्य क्वांटम संख्या पर निर्भर करती है बल्कि दिगंशी क्वांटम संख्या पर भी निर्भर करती है। किसी बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणु में इलेक्ट्रॉन का स्थायित्व, इलेक्ट्रॉन और नाभिक के बीच आकर्षण तथा उस इलेक्ट्रॉन और उन इलेक्ट्रॉनों के बीच प्रतिकर्षण का नेट परिणाम होता है। आकर्षण और प्रतिकर्षण, दोनों उस कोश और कक्षक की

चित्र 3.9 तीन 2p कक्षकों के परिसीमा-सतह आरेख। दिखाए गए धनात्मक और ऋणात्मक चिह्न संगत तरंग-फलनों के हैं और उनका धन और ऋण आवेश से कोई संबंध नहीं है। जब आप इकाई 6 में रासायनिक आबंधन के बारे में पढ़ेंगे तो कक्षकों के अतिव्यापन के संदर्भ में इन चिह्नों की फिर से चर्चा की जाएगी। प्रायिकता घनत्व $|\psi^2|$ हमेशा धनात्मक होता है।

आकृति पर निर्भर करते हैं जिसमें इलेक्ट्रॉन उपस्थित होता है।

इसके परिणामस्वरूप, किसी बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणु में कक्षकों की ऊर्जा का बढ़ता क्रम अधिक जटिल होता है और इसे प्रायोगिक रूप से निर्धारित किया जाता है। इस क्रम की चर्चा अगले भाग में की जाएगी।

3.5.5 परमाणुओं में कक्षकों का भरा जाना

विभिन्न परमाणुओं के कक्षकों में इलेक्ट्रॉन ऑफबाऊ नियम के अनुसार भरे जाते हैं। ऑफबाऊ नियम पाउली अपवर्जन सिद्धांत, हुंड के अधिकतम बहुकता नियम और कक्षकों की आपेक्षिक ऊर्जाओं पर आधारित है।

ऑफबाऊ नियम

जर्मन भाषा में ऑफबाऊ क़ा अर्थ है – रचना। कक्षकों की रचना का अर्थ है कक्षकों का इलेक्ट्रॉनों द्वारा भरा जाना। इस सिद्धांत के अनुसार –

परमाणुओं की मूल अवस्था में, कक्षकों को उनकी ऊर्जा के बढ़ते क्रम में भरा जाता है। दूसरे शब्दों में, इलेक्ट्रॉन पहले सबसे कम ऊर्जा वाले उपलब्ध कक्षक में जाते हैं और उनको भरने के बाद उच्च-ऊर्जा वाले कक्षकों को भरते हैं।

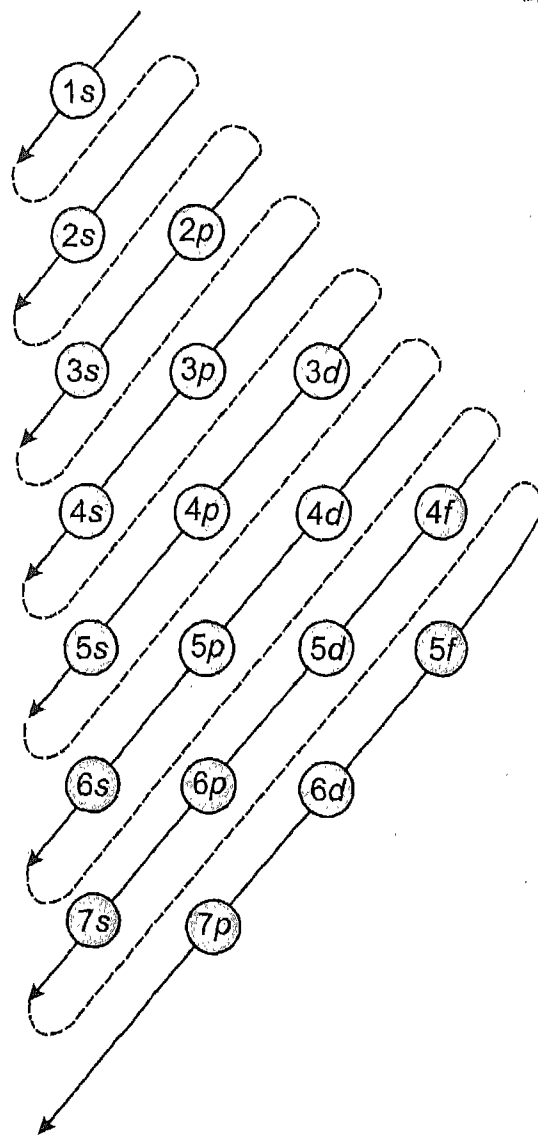
कक्षकों की ऊर्जा का बढ़ता क्रम और उनको भरे जाने का क्रम इस प्रकार है :

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4d, 3d, 6p, 7s...$

इस क्रम को चित्र 3.10 में दिखाई विधि द्वारा याद किया जा सकता है। सबसे ऊपर से शुरू करते हुए, तीर की दिशा कक्षकों के भरने का क्रम दर्शाती है।

एक दूसरे तरीके से, कक्षकों की ऊर्जा के बढ़ते क्रम को (n+l) नियम द्वारा भी ज्ञात किया जा सकता है जिसे नीचे समझाया गया है।

यदि किसी कक्षक के लिए $(n+l)$ का मान कम होगा, तो कक्षक की ऊर्जा भी कम होगी। यदि दो कक्षकों के $(n+l)$ मान समान होंगे तो कम n मान वाला कक्षक कम ऊर्जा वाला होगा।

सारणी 3.5 में $(n+l)$ नियम को स्पष्ट किया गया है। यह ध्यान देने योग्य है कि बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में किसी कोश के उपकोशों की ऊर्जाएँ भिन्न होती हैं। किन्तु हाइड्रोजन परमाणु में उनकी ऊर्जाएँ समान होती हैं।

चित्र 3.10 कक्षकों को भरने का क्रम

पाउली अपवर्जन सिद्धांत

विभिन्न कक्षकों में भरे जाने वाले इलेक्ट्रॉनों की संख्या अपवर्जन सिद्धांत द्वारा नियंत्रत होती है जिसे आस्ट्रिया के वैज्ञानिक वॉल्फगंग पाउली ने दिया था। इस सिद्धांत के अनुसार :

किसी परमाणु में उपस्थित दो इलेक्ट्रॉनों की चारों क्वांटम संख्याएँ एकसमान नहीं हो सकती हैं।

उदाहरण के लिए, यदि किसी परमाणु में किसी इलेक्ट्रॉन के लिए चारों क्वांटम संख्याएँ इस प्रकार हों :

$n = 1,\ l = 0,\ m_l = 0$ और $m_s = +½$

तब अन्य सभी इलेक्ट्रॉन इन चारों क्वांटम संख्याओं से-

सारणी 3.5 $(n+l)$ नियम के आधार पर कक्षकों की ऊर्जा के बढ़ते क्रम में व्यवस्था

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
$1s$	1	0	$1+0=1$	
$2s$	2	0	$2+0=2$	
$2p$	2	1	$2+1=3$	$2p(n=2)$ की ऊर्जा $3s$ से कम होती है
$3s$	3	0	$3+0=3$	$3s(n=3)$
$3p$	3	1	$3+1=4$	$3p(n=3)$ की ऊर्जा $4s$ से कम होती है
$4s$	4	0	$4+0=4$	$4s(n=4)$
$3d$	3	2	$3+2=5$	$3d(n=3)$ की ऊर्जा $4p$ से कम होती है
$4p$	4	1	$4+1=5$	$4p(n=4)$

वंचित (excluded) होंगे। केवल यही एक अपवर्जन है, अन्यथा इलेक्ट्रॉनों की कोई भी अन्य अनुमत्त क्वांटम संख्या हो सकती है।

पाउली को सन् 1945 में भौतिकी के नोबेल पुरस्कार द्वारा सम्मानित किया गया।

हुंड का अधिकतम बहुकता का नियम

यह नियम एक ही उपकोश से संबंधित कक्षकों को भरने के लिए लागू किया जाता है। इन कक्षकों की ऊर्जा बराबर होती है और उन्हें **अपभ्रंश कक्षक** (degenerate orbitals) कहते हैं। यह नियम इस प्रकार है :

एक ही उपकोश के कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन तब तक नहीं होता है जब तक कि उस उपकोश के सभी कक्षकों में एक-एक इलेक्ट्रॉन न आ जाए।

क्योंकि p तीन, d पाँच तथा f सात कक्षक होते हैं, अतः p, d और f कक्षकों में युग्मन क्रमशः चौथे, छठे और आठवें इलेक्ट्रॉन के भरने पर प्रारंभ होगा। यह देखा गया है कि आधे भरे और पूर भरे अपभ्रंश कक्षकों का उनकी सममिति के कारण अतिरिक्त स्थायित्व होता है।

3.6 परमाणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

परमाणुओं के कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के वितरण को उनका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास कहा जाता है। यदि विभिन्न परमाणु कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने से संबंधित मूल नियमों को ध्यान में रखा जाए तो विभिन्न परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों को आसानी से लिखा जा सकता है।

हाइड्रोजन परमाणु में केवल एक ही इलेक्ट्रॉन होता है जो सबसे कम ऊर्जा वाले कक्षक में जाता है जिसे $1s$ कक्षक कहते हैं। अतः हाइड्रोजन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^1$ होता है। इसका अर्थ है कि इसके $1s$ कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होता है। हीलियम (He) का दूसरा इलेक्ट्रॉन भी $1s$ कक्षक में जा सकता है। अतः हीलियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2$ होता है। लीथियम (Li) का तीसरा इलेक्ट्रॉन, पाउली अपवर्जन सिद्धांत के कारण $1s$ कक्षक में नहीं जा सकता है, अतः वह अगले कक्षक $2s$ में जाता है। इस प्रकार, लीथियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^1$ होगा। $2s$ कक्षक में एक और इलेक्ट्रॉन आ सकता है, अतः बेरिलियम परमाणु का विन्यास $1s^2 2s^2$ होता है। सारणी 3.6 में तत्वों के परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों को देखें।

अगले छः तत्वों में $2p$ कक्षक एक-एक करके भरे जाते हैं। अतः इन तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास इस प्रकार होता है –

बोरान (B) $1s^2 2s^2 2p^1$, कार्बन (C) $1s^2 2s^2 2p^2$, नाइट्रोजन (N) $1s^2 2s^2 2p^3$, ऑक्सीजन (O) $1s^2 2s^2 2p^4$, फ्लुओरीन (F) $1s^2 2s^2 2p^5$ तथा निऑन (Ne) $1s^2 2s^2 2p^6$। $2p$ कक्षकों को भरने की प्रक्रिया निऑन पर जाकर समाप्त होती है। सोडियम (Na, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) से ऑर्गन (Ar, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) तक के सभी तत्वों के परमाणुओं में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास की वही पद्धति होती है जैसे कि Li से Ne तक के तत्वों में होती है। यहाँ अंतर केवल यह होता है कि अब $3s$ तथा $3p$ कक्षक भरे जाते हैं। पोटेशियम (K) तथा कैल्सियम (Ca) में, $3d$ कक्षक की तुलना में $4s$ कक्षक की ऊर्जा कम होने के कारण, पहला

और दूसरा इलेक्ट्रॉन, क्रमशः 4s कक्षक में जाते हैं।

स्कैंडियम (Sc) से शुरू होकर, एक नया लक्षण दिखाई देता है। $3d$ कक्षक की $4p$ कक्षक की तुलना में कम ऊर्जा होने के कारण, उसमें इलेक्ट्रॉन पहले भरते हैं। परिणामस्वरूप, अगले दस तत्वों – स्कैंडियम (Sc), टिटैनियम (Ti), वैनेडियम (V), क्रोमियम (Cr), मैग्नीज़ (Mn), आयरन (Fe), कोबॉल्ट (Co), निकेल (Ni), ताँबा (Cu) तथा जिंक (Zn), में पाँचों $3d$ कक्षकों में एक-एक करके इलेक्ट्रॉन भरते हैं।

आप यह देखकर हैरान हो सकते हैं कि क्रोमियम तथा तांबे में $3d$ कक्षक में, चार तथा नौ इलेक्ट्रॉनों की जगह क्रमशः पाँच और दस इलेक्ट्रॉन होते हैं। ध्यान रहे कि इनमें $4s$ कक्षक में भी एक इलेक्ट्रॉन होता है। इसका कारण यह है कि आधे एवं पूरे भरे कक्षक अधिक स्थायी होते हैं अर्थात् उनकी ऊर्जा कम होती है। इस प्रकार, $p^3, p^6, d^5, d^{10}, f^7, f^{14}$ आदि विन्यास, जिनमें कक्षक या तो आधे भरे हैं या पूरे भरे हैं, अधिक स्थाई होते हैं। अतः क्रोमियम तथा तांबे में क्रमशः d^4 तथा d^9 की तुलना में d^5 और d^{10} विन्यासों को वरीयता मिलती है।

$3d$ कक्षकों के भरे जाने के बाद, गैलियम (Ga) से $4p$ कक्षकों का भरना शुरू होता है और क्रिप्टॉन (Kr) पर पूरा होता है। अगले 18 तत्वों, रूबीडियम (Rb) से ज़ीनॉन (Xe) तक $5s$, $4d$ तथा $5p$ कक्षकों के भरने की पद्धति वही होती है जो $4s$, $3d$ और $4p$ कक्षकों की थी। इसके बाद $6s$ कक्षकों का भरना प्रारंभ होता है। सीज़ियम (Cs) तथा बेरियम (Ba) में, इस कक्षक में क्रमशः एक और दो इलेक्ट्रॉन भरते हैं। फिर लैंथेनम (La) से पारे (Hg) तक $4f$ और $5d$ कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरते हैं। इसके बाद $6p$, $7s$ और अंततः $5f$ एवं $6d$ कक्षकों का भरना शुरू होता है। यूरेनियम (U) के बाद के तत्व कम स्थायी होते हैं और उन्हें कृत्रिम रूप से प्राप्त किया जाता है।

आप यह पूछ सकते हैं कि इन विन्यासों को जानने से क्या लाभ है? आधुनिक रसायन के अध्ययन में, रासायनिक व्यवहार को समझने और उसकी व्याख्या करने में इलेक्ट्रॉनिक वितरण को ही आधार माना जाता है। उदाहरण के लिए, कुछ प्रश्नों जैसे – दो या दो से अधिक परमाणु मिलकर अणु क्यों बनाते हैं, क्यों कोई तत्व धातु होता है और दूसरा अधातु होता है, क्यों He तथा Ar जैसे तत्व क्रियाशील नहीं होते हैं जबकि हैलोजन जैसे तत्व क्रियाशील होते हैं, के उत्तर इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर दिए जा सकते हैं जबकि डॉल्टन के परमाणु मॉडल से इनका स्पष्टीकरण नहीं किया जा सकता। अतः आधुनिक रसायन विज्ञान के कई पहलुओं को भली प्रकार समझने के लिए इलेक्ट्रॉनिक संरचना के बारे में विस्तृत जानकारी होनी चाहिए।

सारांश

परमाणु, तत्वों के रचनात्मक खंड होते हैं। वे तत्व के ऐसे सबसे छोटे भाग हैं जो तत्व के स्थूल प्रतिदर्श की तरह रासायनिक क्रिया में भाग लेते हैं। प्रथम परमाणु-सिद्धांत, जिसे जॉन डॉल्टन ने सन् 1808 में प्रस्तुत किया था, के अनुसार परमाणु पदार्थ के ऐसे सबसे छोटे कण होते हैं जिन्हें और विभाजित नहीं किया जा सकता है। उन्नीसवीं शताब्दी के अंत में प्रयोगों द्वारा यह प्रमाणित हो गया कि परमाणु विभाज्य है और वह तीन मूल कणों – इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन और न्यूट्रॉन द्वारा बना होता है। इन अवपरमाणुक कणों की खोज के बाद, परमाणु की संरचना को स्पष्ट करने के लिए बहुत से परमाणु-मॉडल प्रस्तुत किए गए।

सन् 1898 में टॉमसन ने कहा कि परमाणु एक समान धनात्मक विद्युत आवेश वाला एक गोला होता है जिस पर इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते है। यह मॉडल जिसमें परमाणु का द्रव्यमान पूरे परमाणु पर एकसमान वितरित माना गया था, सन् 1909 में रदरफोर्ड के महत्वपूर्ण α-कण के प्रकीर्णन प्रयोग द्वारा गलत साबित हुआ। रदरफोर्ड ने कहा कि परमाणु के केन्द्र में बहुत छोटे आकार का धनावेशित नाभिक होता है जो भारी कणों द्वारा बना होता है और इसके चारों ओर वृत्ताकार कक्षाओं में इलेक्ट्रॉन गति करते हैं। रदरफोर्ड मॉडल जो सौर मंडल से मिलता-जुलता था, निश्चित रूप से डॉल्टन मॉडल से बेहतर था, परंतु यह परमाणु की स्थिरता की व्याख्या नहीं कर सका अर्थात् यह इस बात की व्याख्या नहीं कर पाया कि इलेक्ट्रॉन नाभिक में क्यों नहीं गिर जाते हैं? इसके अतिरिक्त यह परमाणु की इलेक्ट्रॉनिक संरचना, अर्थात् नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉनों के वितरण और उनकी ऊर्जा, के बारे में भी कुछ नहीं बताता था। रदरफोर्ड मॉडल की इन कठिनाइयों को सन् 1913 में नील बोर ने हाइड्रोजन परमाणु के अपने

मॉडल में दूर किया। बोर ने प्रस्तावित किया कि इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर वृत्ताकार कक्षाओं में गति करता है। केवल कुछ कक्षाओं का ही अस्तित्व हो सकता है तथा प्रत्येक कक्षा की निश्चित ऊर्जा होती है। बोर ने विभिन्न कक्षाओं में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा की गणना की और प्रत्येक कक्षा के लिए नाभिक और इलेक्ट्रॉन के बीच की दूरी का आकलन किया। हालांकि बोर मॉडल हाइड्रोजन के स्पेक्ट्रम को संतोषपूर्वक स्पष्ट करता था यह बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों की व्याख्या नहीं कर पाया। इसका कारण बहुत जल्दी ही ज्ञात हो गया। बोर मॉडल में इलेक्ट्रॉन को नाभिक के चारों ओर एक निश्चित वृत्ताकार कक्षा में गति करते हुए आवेशित कण के रूप में माना गया था और इसमें उसके तरंग जैसे लक्षणों के बारे में नहीं सोचा गया था। कक्षा एक निश्चित पथ होती है और इस पथ को पूरी तरह तभी परिभाषित माना जा सकता है जब एक ही समय पर इलेक्ट्रॉन की सही स्थिति और सही वेग ज्ञात हो। ऐसा हाइजेनबर्ग के अनिश्चितता सिद्धांत के अनुसार संभव नहीं है। इस प्रकार, हाइड्रोजन परमाणु का बोर मॉडल न केवल इलेक्ट्रॉन के दोहरे व्यवहार की उपेक्षा करता है बल्कि हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत का भी विरोध करता है।

सन् 1926 में इर्विन श्रोडिंगर ने एक समीकरण दिया जिसे श्रोडिंगर समीकरण कहा जाता है इसके द्वारा त्रिविम में इलेक्ट्रॉन के वितरण और परमाणुओं में अनुमत ऊर्जा-स्तरों का वर्णन किया जा सकता है। यह समीकरण न केवल दे ब्राग्ली की तरंग-कण वाली दोहरे लक्षण की संकल्पना को ध्यान में रखता है बल्कि हाइजेनबर्ग के अनिश्चितता सिद्धांत के भी संगत है। जब इस समीकरण को हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन के लिए हल किया गया तो इलेक्ट्रॉन के संभव ऊर्जा-स्तरों और संगत तरंग-फलनों (जो गणितीय फलन होते हैं) के बारे में जानकारी प्राप्त हुई। ये क्वांटित ऊर्जा-स्तर और उनके संगत तरंग-फलन, जो तीन क्वांटम संख्याओं – मुख्य क्वांटम संख्या n, दिगंशी क्वांटम संख्या l और चुंबकीय क्वांटम संख्या m_l, के द्वारा पहचाने जाते हैं, श्रोडिंगर समीकरण के हल के परिणामस्वरूप प्राप्त होते हैं। इन तीनों क्वांटम संख्याओं के मानो पर प्रतिबंध भी श्रोडिंगर समीकरण के हल से स्वतः प्राप्त होते हैं। हाइड्रोजन परमाणु का क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल, उसके स्पेक्ट्रम के सभी पहलुओं की व्याख्या करता है और उसके अतिरिक्त कुछ ऐसी परिघटनाओं को भी समझाता है जो बोर मॉडल द्वारा स्पष्ट नहीं हो सकीं।

परमाणु के क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल के अनुसार, बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन वितरण को कई कोशों में बांटा गया है। ये कोश एक या अधिक उपकोशों के बने हुए हो सकते हैं तथा इन उपकोशों में एक या अधिक कक्षक हो सकते हैं। जिनमें इलेक्ट्रॉन उपस्थित होता है। हाइड्रोजन और हाइड्रोजन जैसे निकायों (जैसे He^+, Li^{2+} आदि) में किसी दिए गए कोश के सभी कक्षकों की समान ऊर्जा होती है, परंतु बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में कक्षकों की ऊर्जा n और l के मानों पर निर्भर करती है। किसी कक्षक के लिए $(n + l)$ का मान जितना कम होगा, उसकी ऊर्जा भी उतनी ही कम होगी। किसी परमाणु में ऐसे कई कक्षक संभव होते हैं तथा उनमें ऊर्जा के बढ़ते क्रम में पाउली अपवर्जन सिद्धांत (किसी परमाणु में किन्हीं दो इलेक्ट्रॉनों की चारों क्वांटम संख्याओं का मान समान नहीं हो सकता है) और हुंड के अधिकतम बहुकता नियम (एक उपकोश के कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन तब तक प्रारंभ नहीं होता जब तक कि प्रत्येक कक्षक में एक-एक इलेक्ट्रॉन न आ जाए) के आधार पर इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं। परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना इन सब विचारों पर ही आधारित है।

सारणी 3.6 तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

Element	Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
H	1	1																	
He	2	2																	
Li	3	2	1																
Be	4	2	2																
B	5	2	2	1															
C	6	2	2	2															
N	7	2	2	3															
O	8	2	2	4															
F	9	2	2	5															
Ne	10	2	2	6															
Na	11	2	2	6	1														
Mg	12	2	2	6	2														
Al	13	2	2	6	2	1													
Si	14	2	2	6	2	2													
P	15	2	2	6	2	3													
S	16	2	2	6	2	4													
Cl	17	2	2	6	2	5													
Ar	18	2	2	6	2	6													
K	19	2	2	6	2	6		1											
Ca	20	2	2	6	2	6		2											
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2											
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2											
V	23	2	2	6	2	6	3	2											
Cr*	24	2	2	6	2	6	5	1											
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2											
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2											
Co	27	2	2	6	2	6	7	2											
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2											
Cu*	29	2	2	6	2	6	10	1											
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2											
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1										
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2										
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3										
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4										
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5										
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6										
Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6			1							
Sr	38	2	2	6	2	6	10	2	6			2							
Y	39	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2							
Zr	40	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2							
Nb*	41	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1							
Mo*	42	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1							
Tc	43	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2							
Ru*	44	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1							
Rh*	45	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1							
Pd*	46	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
Ag*	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							
Cd	48	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2							
In	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1						
Sn	50	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2						
Sb	51	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3						
Te	52	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4						
I	53	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5						
Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						

* असामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास वाले तत्व

Element	Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
Cs	55	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1			
Ba	56	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2			
La*	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2			
Ce*	58	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2			
Pr	59	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2			
Nd	60	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2			
Pm	61	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2			
Sm	62	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2			
Eu	63	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2			
Gd*	64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2			
Tb	65	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2			
Dy	66	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2			
Ho	67	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2			
Er	68	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2			
Tm	69	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2			
Yb	70	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2			
Lu	71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2			
Hf	72	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2			
Ta	73	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2			
W	74	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2			
Re	75	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2			
Os	76	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2			
Ir	77	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2			
Pt*	78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1			
Au*	79	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1			
Hg	80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2			
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1		
Pb	82	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2		
Bi	83	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3		
Po	84	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4		
At	85	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5		
Rn	86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		
Fr	87	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1
Ra	88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2
Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2
Th	90	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2
Pa	91	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
U	92	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
Np	93	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
Pu	94	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2
Am	95	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2
Cm	96	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
Bk	97	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2
Cf	98	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2
Es	99	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2
Fm	100	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2
Md	101	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2
No	102	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2
Lr	103	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2
Rf	104	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	2
Db	105	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3	2
Sg	106	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	4	2
Bh	107	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	5	2
Hs	108	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	6	2
Mt	109	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	7	2

* 110 तथा उससे अधिक परमाणु संख्या वाले तत्व ज्ञात हैं, परंतु उनकी पूरी तरह पुष्टि नहीं हुई है और उनके नाम भी तय नहीं हुए हैं।

अभ्यास

3.1 (i) एक ग्राम में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या की गणना कीजिए।
(ii) एक मोल इलेक्ट्रॉनों के द्रव्यमान और आवेश की गणना कीजिए।

3.2 (i) मेथैन के 1 मोल में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या की गणना कीजिए।
(ii) 7mg ^{14}C में न्यूट्रॉनों की (क) कुल संख्या तथा (ख) कुल द्रव्यमान ज्ञात कीजिए। (न्यूट्रॉन का द्रव्यमान $=1.675\times10^{-27}$ kg मान लीजिए।)
(iii) मानक ताप और दाब (STP) पर 34 mg NH_3 में प्रोटॉनों की (क) कुल संख्या और (ख) कुल द्रव्यमान बताइए।
यदि दाब और ताप को बदला जाए तो क्या उत्तर बदल जाएगा?

3.3 निम्नलिखित के नाभिकों में उपस्थित न्यूट्रॉनों और प्रोटॉनों की संख्या बताइए :
$^{13}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{24}_{12}Mg$, $^{56}_{26}Fe$, $^{88}_{38}Sr$

3.4 नीचे दी गई परमाणु द्रव्यमान (A) और परमाणु संख्या (Z) वाले परमाणुओं का पूर्ण संकेत लिखिए :
(i) Z = 17 A = 35
(ii) Z = 92 A = 233
(iii) Z = 4 A = 9

3.5 सोडियम लैम्प द्वारा उत्सर्जित पीले प्रकाश की तरंग लम्बाई (λ) 580 nm है। इसकी आवृत्ति (ν) और तरंग-संख्या ($\bar{\nu}$) की गणना कीजिए।

3.6 प्रत्येक ऐसे फ़ोटॉन की ऊर्जा ज्ञात कीजिए
(i) जो 3×10^{15} Hz आवृत्ति वाले प्रकाश के संगत हो।
(ii) जिसकी तरंग-लंबाई 0.50 Å हो।

3.7 2.0×10^{-10} s काल वाली प्रकाश की तरंग की तरंग-लंबाई, आवृत्ति और तरंग-संख्या की गणना कीजिए।

3.8 ऐसा प्रकाश, जिसकी तरंग-लंबाई 4000 pm हो और जो 1 J ऊर्जा दे, के फ़ोटॉनों की संख्या बताइए।

3.9 4×10^{-7} m तरंग-लंबाई वाला एक फ़ोटॉन 2.13 eV कार्य-फलन वाली धातु की सतह से टकराता है। (i) फ़ोटॉन की ऊर्जा (eV) में (ii) उत्सर्जन की गतिज ऊर्जा और (iii) प्रकाशीय इलेक्ट्रॉन के वेग की गणना कीजिए। (1 eV = 1.6020×10^{-19} J)

3.10 सोडियम परमाणु के आयनन के लिए 242 nm तरंग-लंबाई का विद्युत-चुंबकीय विकिरण पर्याप्त होता है। सोडियम की आयनन ऊर्जा kJ mol^{-1} में ज्ञात कीजिए।

3.11 25 वॉट का एक बल्व पीले रंग का 0.57 μm तरंग-लंबाई वाला एकवर्णी प्रकाश उत्पन्न करता है। प्रति सेकंड क्वांटमों के उत्सर्जन की दर की गणना कीजिए।

3.12 किसी धातु की सतह पर 6800 Å तरंग-लंबाई वाला विकिरण डालने से शून्य वेग वाले इलेक्ट्रॉन उत्सर्जित होते हैं। धातु की देहली आवृत्ति (ν_0) और कार्य-फलन (W_0) ज्ञात कीजिए।

3.13 जब हाइड्रोजन परमाणु के n = 4 ऊर्जा-स्तर से इलेक्ट्रॉन n = 2 ऊर्जा-स्तर में जाता है तो किस तरंग-लंबाई का प्रकाश उत्सर्जित होगा?

3.14 यदि इलेक्ट्रॉन $n = 5$ कक्षक में उपस्थित हो तो H परमाणु के आयनन के लिए कितनी ऊर्जा की आवश्यकता होगी? अपने उत्तर की तुलना हाइड्रोजन परमाणु के आयनन विभव से कीजिए। (आयनन ऊर्जा $n = 1$ कक्षक से इलेक्ट्रॉन को निकालने के लिए आवश्यक ऊर्जा होती है।)

3.15 जब हाइड्रोजन परमाणु में उत्तेजित इलेक्ट्रॉन $n = 6$ से मूल अवस्था में जाता है तो प्राप्त उत्सर्जित रेखाओं की अधिकत संख्या क्या होगी?

3.16 (i) हाइड्रोजन के प्रथम कक्षक से संबंधित ऊर्जा -2.17×10^{-18} J $atom^{-1}$ है। पाँचवें कक्षक से संबंधित ऊर्जा बताइए।

(ii) हाइड्रोजन परमाणु के पाँचवें कक्षक की त्रिज्या बताइए।

3.17 हाइड्रोजन परमाणु की बामर शृंखला में अधिकतम तरंग-लंबाई वाले संक्रमण की तरंग-संख्या की गणना कीजिए।

3.18 हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन को पहली कक्षा से पाँचवी कक्षा तक ले जाने के लिए आवश्यक ऊर्जा की जूल में गणना कीजिए और जब यह इलेक्ट्रॉन मूल अवस्था में लौटता है तो किस तरंग-लंबाई का प्रकाश उत्सर्जित होगा? इलेक्ट्रॉन की मूल अवस्था ऊर्जा -2.18×10^{-11} ergs है।

3.19 हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा $E_n = (-2.18 \times 10^{-18})/n^2$ J द्वारा दी जाती है। $n = 2$ कक्षक से इलेक्ट्रॉन को पूरी तरह निकालने के लिए आवश्यक ऊर्जा की गणना कीजिए। प्रकाश की सबसे लम्बी तरंग-लंबाई (cm में) क्या होगी जिसका उपयोग इस संक्रमण में किया जा सके।

3.20 2.05×10^7 m s^{-1} वेग से गति कर रहे किसी इलेक्ट्रॉन की तरंग-लंबाई क्या होगी?

3.21 इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान 9.1×10^{-31} kg है। यदि इसकी गतिज ऊर्जा 3.0×10^{-25} J हो तो इसकी तरंग-लंबाई की गणना कीजिए।

3.22 निम्नलिखित में से कौन-सी सम-आयनी स्पीशीज़ है अर्थात् जिनमें इलेक्ट्रॉनों की समान संख्या है?

$Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, S^{2-}, Ar$

3.23 (i) निम्नलिखित आयनों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए :

(क) H^- (ख) Na^+ (ग) O^{2-} (घ) F^-

(ii) उन तत्वों की परमाणु संख्या बताइए जिनके सबसे बाहरी इलेक्ट्रॉन को निम्न रूप में दर्शाया जाता है :

(क) $3s^1$ (ख) $2p^3$ और (ग) $3d^6$

(iii) निम्नलिखित विन्यासों वाले परमाणुओं के नाम बताइए :

(क) [He] $2s^1$

(ख) [Ne] $3s^2p3^3$

(ग) [Ar] $4s^2 3d^1$

3.24 किस निम्नतम n मान द्वारा g कक्षक का अस्तित्व अनुमत होगा?

3.25 एक इलेक्ट्रॉन किसी $3d$ कक्षक में है। इसके लिए n, l और m_l के संभव मान बताइए।

3.26 किसी तत्व के परमाणु में 29 इलेक्ट्रॉन और 35 न्यूट्रॉन हैं। (i) इसमें प्रोटॉनों की संख्या बताइए। (ii) तत्व का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास बताइए।

3.27 H_2^+, H_2 और O_2^+ स्पीशीज़ में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या बताइए।

3.28 (i) किसी परमाणु कक्षक का n = 3 है। l और m_l के संभव मान क्या होंगे?

(ii) 3d कक्षक के इलेक्ट्रॉनों के लिए m_l और l क्वांटम संख्याओं के मान बताइए।

(iii) निम्नलिखित में से कौन-से कक्षक संभव हैं :

$1p, 2s, 2p$ और $3f$

3.29 s, p, d संकेतन द्वारा निम्नलिखित क्वांटम संख्याओं वाले कक्षकों को बताइए :

(क) n = 1, $l = 0$
(ख) n = 3, $l = 1$
(ग) n = 4, $l = 2$
(घ) n = 4, $l = 3$

3.30 कारण देते हुए बताइए कि निम्नलिखित में से कौन-से क्वांटम संख्या मान संभव नहीं हैं :

(क) n = 0 $l = 0$ $m_l = 0$ $m_s = +½$
(ख) n = 1 $l = 0$ $m_l = 0$ $m_s = –½$
(ग) n = 1 $l = 1$ $m_l = –0$ $m_s = +½$
(घ) n = 2 $l = 1$ $m_l = 0$ $m_s = –½$
(ङ) n = 3 $l = 3$ $m_l = –3$ $m_s = +½$
(च) n = 3 $l = 1$ $m_l = 0$ $m_s = +½$

3.31 किसी परमाणु में निम्नलिखित क्वांटम संख्याओं वाले कितने इलेक्ट्रॉन होंगे?

(क) n = 4, $m_s = –½$
(ख) n = 3, $l = 0$

3.32 यह दर्शाइए कि हाइड्रोजन परमाणु की बोर कक्षा की परिधि, उस कक्षा में गति कर रहे इलेक्ट्रॉन की दे ब्राग्ली तरंग-लंबाई का पूर्णांक गुणांक होती है।

3.33 He^+ स्पेक्ट्रम के n = 4 से n = 2 संक्रमण से प्राप्त तरंग-लंबाई के बराबर तरंग-लंबाई वाला संक्रमण हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम में क्या होगा?

3.34 $He^+(g) \rightarrow He^{2+}(g) + e^-$ प्रक्रिया के लिए आवश्यक ऊर्जा की गणना कीजिए। हाइड्रोजन परमाणु की मूल अवस्था में आयनन ऊर्जा 2.18×10^{-18} J है।

तत्त्वों का वर्गीकरण एवं गुणधर्मों में आवर्तिता

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद, आप

- आवर्त सारणी का ऐतिहासिक विकास जान सकेंगे।
- आवर्ती वर्गीकरण का आधार परमाणु विन्यास है, इस तथ्य को समझ सकेंगे।
- 100 से अधिक परमाणु क्रमांक वाले तत्त्वों का IUPAC नामकरण जान सकेंगे।
- *s, p, d* एवं *f* ब्लाकों में वर्गीकरण तथा उनके मुख्य अभिलक्षण समझेंगे।
- तत्त्वों के भौतिकी एवं रासायनिक गुणों में आवर्तिता की पहचान कर सकेंगे।

"तत्त्वों की आवर्त्त सारणी विज्ञान की एक महत्त्वपूर्ण निर्देश है, मात्र एक प्रलेख जो कि हमारे रसायन विज्ञान के ज्ञान को सघंटित करता है"

रसायन विज्ञान के इतिहास में तत्त्वों की आवर्त सारणी का एक महत्त्वपूर्ण एवं विशेष योगदान है। इसे एक प्रकार से एक उच्च कोटि की वैज्ञानिक उपलब्धि माना जा सकता है। अब तक ज्ञात एक सौ से अधिक तत्त्वों तथा उनके अगणित यौगिकों में से प्रत्येक तत्त्व तथा यौगिक का अध्ययन करना एक कठिन सा कार्य लगता था। आवर्त सारणी इन तत्त्वों की बहुत सी महत्वपूर्ण रासायनिक सूचनाओं की सरल रूप में रूपरेखा प्रस्तुत करती है जो उपयोगी, तर्कसंगत तथा क्रम-बद्ध है। तत्त्वों को आवर्त सारणी में क्षैतिज पंक्ति (Horizontal rows) एवं उर्ध्वाधर कालमों (Vertical columns)में व्यवस्थित किया गया है। आवर्त सारणी में किसी तत्त्व की सही स्थिति की जानकारी के आधार पर उस तत्त्व के गुणों की प्रागुक्ति (prediction) करना सम्भव है। प्रस्तुत एकक में हम आवर्त सारणी का ऐतिहासिक विकास तथा आधुनिक आवर्त नियम के प्राक्कथन का अध्ययन करेंगे। हम यह भी देखेंगे कि आवर्त सारणी किस प्रकार तत्त्वों के इलेक्ट्रानिक विन्यास का एक तर्क संगत परिणाम है। अन्त में तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों में आवर्त प्रवृति का भी परीक्षण करेंगे।

4.1 आवर्त सारणी की उत्पत्ति : डॉबेराइनर से मेण्डलीव तक (Genesis of Periodic Classification : From Doebereiner to Mendeleev)

अनेक रसायनज्ञ बहुत समय तक तत्त्वों के वर्गीकरण तथा उनके गुणधर्मों में एक निश्चित प्रतिरूप (Pattern) स्थापित करने का प्रयास करते रहे। जर्मन रसायनज्ञ डॉबेराइनर ने 1817 में तीन तत्त्वों वाले समूहों की ओर संकेत किया जिनके रासायनिक गुण समान थे। इन तीन तत्त्वों वाले समूहों को डॉबेराइनर ने **त्रिक** (Triads) की संज्ञा दी। उसने यह भी पाया कि **त्रिकों** में बीच वाले तत्त्व का परमाणु भार शेष दोनों तत्त्वों के परमाणु भार के औसत मान के लगभग बराबर था (सारणी 4.1 का अवलोकन करें)। बीच वाले तत्त्व के गुण-

धर्म शेष दोनों तत्त्वों के गुण-धर्मों के मध्य पाए गए। अंग्रेज रसायनज्ञ जॉन न्यूलैण्ड (1865-1866) में अष्टक नियम (Law of Octaves) को विकसित किया। उसने तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए परमाणु भार के क्रम में व्यवस्थित किया तथा पाया कि किसी भी तत्त्व से प्रारम्भ करने पर आठवें तत्त्व के गुण प्रथम तत्त्व के गुण के समान थे। यह सम्बन्ध उसी प्रकार का था जैसा कि आठवाँ संगीतिक (Eighth musical note) स्वर का सम्बन्ध प्रथम संगीतिक स्वर के साथ होता है। उस समय इस धारणा को विस्तृत रूप से मान्यता नहीं मिली तथा अविश्वास के रूप में देखा गया। यहां तक कि इस धारणा का उपहास भी हुआ। बाद में रॉयल सोसाइटी लन्दन द्वारा 1887 में न्यूलैण्ड को डेवी पदक द्वारा पुरुस्कृत कर उनके काम को मान्यता प्रदान की गई।

गई समानता पर विश्वास किया। मेन्डेलीव द्वारा उल्लेखित **आवर्तता का नियम** (Periodic Law) निम्नवत है :

"तत्त्वों के गुण उनके परमाणु भारों का आवर्ती फलन हैं।" (The properties of the elements are a periodic function of their atomic weights)

वर्तमान आवर्त-सारणी के रूप का श्रेय सामान्यतया मेण्डलीव को दिया जाता है। निश्चित तौर पर वह प्रथम वैज्ञानिक थे जिन्होंने आवर्तता के महत्त्व को पूर्ण रूप से समझा। उन्होंने अपने द्वारा प्रस्तावित तत्त्वों के वर्गीकरण के आधार पर अनुभव किया कि यदि तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए परमाणु भारों के क्रम में पूर्ण रूप से व्यवस्थित किया जाए तो कुछ तत्त्व इस व्यवस्था का अनुसरण नहीं करते। आवर्तता के नियम पर पूर्ण रूप से विश्वास करते हुए वह विश्वस्त थे कि कुछ परमाणु भारों के निर्धारण में अशुद्धियां थीं। उन्होंने समान रासायनिक गुण

सारणी 4.1 डॉबेराइनर त्रिक

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Li	7	Ca	40	Cl	35.5
Na	23	Sr	88	Br	80
K	39	Ba	137	I	127

रशियन रसायनज्ञ दमित्री.आई. मेण्डलीव (1834-1907) तथा जर्मन रसायनज्ञ जे.लोथर मेयर (1830-1895) के सतत् प्रयासों के फलस्वरूप आवर्त सारणी के विकास में सफलता प्राप्त हुई। स्वतंत्र रूप से कार्य करते हुए, दोनों रसायनज्ञों ने 1869 में प्रस्तावित किया कि जब तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए परमाणु भारों के क्रम में व्यवस्थित किया जाता है तो नियमित अन्तराल के पश्चात् उनके भौतिक तथा रासायनिक गुणों में समानता पाई जाती है। इन दोनों रसायनज्ञों द्वारा प्रकाशित परिणामों में एक प्रकार से समानता पाई गई। लोथर मेयर ने भौतिक गुणों जैसे कि परमाणु आयतन, गलनांक, एवं क्वथनांक और परमाणु भार के बीच वक्र-आलेखन (curve plotting) किया जो कि एक निश्चित समुच्चय (Set) वाले तत्त्वों में समानता दर्शाता था। मेन्डेलीव द्वारा अपनाई गई पद्धति इससे अधिक विस्तृत रूप में थी। उन्होंने तत्त्वों के वर्गीकरण हेतु, उनके भौतिक एवं रासायनिक गुण-धर्मों का अति विस्तृत रूप से प्रयोग किया। मेन्डेलीव ने विशेष रूप से उन तत्त्वों द्वारा प्राप्त यौगिकों के मूलानुपाती सूत्र (empirical formula) तथा उनके गुण-धर्मों में दर्शाई

दर्शाने वाले तत्त्वों को आवर्त सारणी में उचित स्थान देने के लिए, उनके परमाणु भारों के क्रम की उपेक्षा की। उन्होंने दूरदृष्टि के आधार पर उस समय जो तत्त्व मालूम नहीं थे उनके लिए सारणी में रिक्त स्थान छोड़ने का भी साहस किया। सारणी के एक ही वर्ग में स्थित तत्त्वों के ज्ञात गुण-धर्मों के आधार पर मेन्डेलीव ने उसी वर्ग में छूटे हुए अज्ञात तत्त्वों के गुण-धर्मों की प्रागुक्ति (prediction) भी की। उल्लेखनीय है कि जब मेन्डेलीव की आवर्त सारणी प्रकाशित हुई, तब उस समय गैलियम (Gallium) तथा जर्मेनियम (Germanium) तत्त्वों की खोज नहीं हो पाई थी। उन्होंने इन तथ्यों का नाम क्रमशः एका-एलूमिनियम (Eka-Aluminium) तथा एका-सिलिकान (Eka-Silicon) रखा। इन तत्त्वों की खोज बाद में हुई और इस प्रकार मेन्डेलीफ की दूरदृष्टि तथा अन्तर्ज्ञान को सराहा गया। मेन्डेलीफ द्वारा जिनके लिए प्रागुक्ति की गई इन तत्त्वों के गुण-धर्मों तथा प्रायोगिक आधार पर भी इन तत्त्वों के पाए गए गुण-धर्मों को **सारणी 4.2** में सूचीबद्ध किया गया है। 1905 में प्रकाशित मेन्डेलीव की आवर्त सारणी को **(चित्र 4.1)** में दर्शाया गया है।

सारणी 4.2 मेन्डेलीव द्वारा एका-एलूमिनियम (गैलियम) तथा एका–सिलीकॉन (जर्मेनियम) तत्वों की प्रागुक्ति

गुण-धर्म	एका–एलूमिनियम (प्रागुक्ति)	गैलियम (प्राप्त यथार्थ)	एका–सिलिकॉन (प्रागुक्ति)	जर्मेनियम (प्राप्त यथार्थ)
Atomic Mass	68	70	72	72.6
Density/(g)/cm^3)	5.9	5.94	5.5	5.36
Melting point (K)	Low	30.2	High	1231
Formula of oxide	E_2O_3	Ga_2O_3	EO_2	GeO_2
Formula of chloride	ECl_3	$GaCl_3$	ECl_4	$GeCl_4$

दमीत्री इवानोवीक मेन्डेलीव (1834–1907)

दमित्री इवानोवीक मेन्डेलीव का जन्म रूस में तोबालस्क (Tobalsk) नामक स्थान में हुआ था। ये सत्रह बच्चों वाले परिवार में सबसे छोटे सदस्य थे। पिता की मृत्यु के पश्चात् पूरा परिवार सेन्ट पीटर्सबर्ग (St. Petersburg) स्थानान्तरित कर गया। 1856 में रसायन में स्नातकोत्तर (Master's) की उपाधि तथा 1865 में डाक्टरेट उपाधि प्राप्त की। मेन्डेलीव ने सेन्ट पीटर्सबर्ग विश्वविद्यालय में अध्यापन का कार्य किया जहां उनकी नियुक्ति 1867 में सामान्य रसायन प्रोफेसर के पद पर हुई। अपनी महान पुस्तक "Principles of Chemistry" के प्रारम्भिक कार्य के आधार पर मेन्डेलीव ने आवर्तिता के नियम को प्रतिपादित किया तथा तत्त्वों के लिए आवर्त सारणी की रचना की। उस समय परमाणु संरचना के बारे में कोई जानकारी नहीं थी। मेन्डेलीव की धारणा, तत्त्वों के गुण किसी प्रकार से उनके परमाणु द्रव्यमानों से सम्बन्धित हैं, एक प्रकार से काल्पनिक थी। कुछ तत्त्वों को वर्ग में उनके रासायनिक गुणों के आधार पर उचित स्थान देने के लिए मेन्डेलीव ने उन तत्त्वों के युग्मों के क्रम को प्रतिलोमित कर दिया तथा विश्वास के साथ कहा कि उनके परमाणु भारों में अशुद्धियां थीं। मेन्डेलीव ने अपनी दूर दृष्टि के आधार पर उस समय जो तत्त्व अज्ञात थे उनके लिए सारणी में रिक्त स्थान छोड़ दिए तथा उन तत्त्वों से सम्बन्धित ज्ञात तत्त्वों के गुणों में प्रेक्षित (observed) प्रवृति के आधार पर उन तत्त्वों के गुणों की प्रागुक्ति भी की। मेन्डेलीव की प्रागुक्तियां, अज्ञात तत्त्वों के खोज के उपरान्त सही तथा चकित कर देने वाली पाई गईं।

मेन्डेलीव के आवर्तिता नियम ने तदनन्तर दशकों तक खोज के विभिन्न क्षेत्रों को प्रेरित कर उसको आगे बढ़ाया। 1890 में प्रथम दो उत्कृष्ट गैसों आर्गन तथा हीलियम की खोज ने एक विशेष वर्ग की पूर्ति के लिए उसी प्रकार के अन्य तत्त्वों के खोज की संभावना को प्रेरित किया। इसी संभावना के आधार पर रैमजे (Ramsay) ने क्रिप्टॉन (Krypton) तथा जेनॉन (Xenon) की खोज में सफलता प्राप्त की। बीसवीं शताब्दी के प्रारम्भ के वर्षों में यूरेनियम तथा थोरियम रेडियोधर्मी–क्षय श्रेणी पर शोध कार्य भी आवर्त सारणी से प्रेरित था।

मेन्डेलीव एक बहुमुखी प्रतिभा वाले व्यक्ति थे जिनकी विज्ञान के अनेकों क्षेत्रों में रुचि थी। उन्होंने रूस के प्राकृतिक साधनों से सम्बन्धित अनेकों समस्याओं पर कार्य किया। उन्होंने यथार्थ बैरोमीटर (Accurate barometer) का भी आविष्कार किया। 1890 में मेन्डेलीव ने प्रोफेसर के पद से त्याग पत्र दे दिया। उनकी नियुक्ति बाँट एवं माप कार्यालय में निदेशक के पद पर हुई। जीवन के अन्तिम क्षणों तक वे शोध के अनेकों क्षेत्रों में लगे रहे। 1907 में उनकी मृत्यु हो गई।

*आधुनिक आवर्त सारणी **(चित्र 4.2)** के अवलोकन से स्पष्ट है कि परमाणु क्रमांक 101 वाले तत्त्व का मेन्डेलीवियम (Mendeleevium) नामकरण करके, मेन्डेलीव का नाम अमर कर दिया गया। मेन्डेलीव के कुशल नेतृत्व की मान्यता के आधार पर अमेरिकन वैज्ञानिक, ग्लेन टी.सीबोर्ग (Glenn T. Seaborg) ने परमाणु क्रमांक 101 वाले तत्त्व का नाम मेन्डेलीवियम प्रस्तावित किया था जो कि स्वयं इस तत्त्व के खोजकर्ता थे। मेन्डेलीव प्रथम रसायनज्ञ थे जिन्होंने उन तत्त्वों के रासायनिक गुणों की प्रागुक्ति में तत्त्वों के आवर्तिता के सिद्धान्त को आधार बनाया था जिनकी खोज नहीं हुई थी। यही सिद्धान्त लगभग सभी परायूरेनियम तत्त्वो (Transuranic elements) के खोज का स्रोत रहा।*

PERIODIC SYSTEM OF THE ELEMENTS IN GROUPS AND SERIES

1		Hydrogen H 1.008							
2	Helium He 4.0	Lithium Li 7.03	Beryllium Be 9.1	Boron B 11.0	Carbon C 12.0	Nitrogen N 14.04	Oxygen O 16.00	Fluorine F 19.0	
3	Neon Ne 19.9	Sodium Na 23.5	Magnesium Mg 24.3	Aluminium Al 27.0	Silicon Si 28.4	Phosphorus P 31.0	Sulphur S 32.06	Chlorine Cl 35.45	
4	Argon Ar 38	Potassium K 39.1	Calcium Ca 40.1	Scandium Sc 44.1	Titanium Ti 48.1	Vanadium V 51.4	Chromium Cr 52.1	Manganese Mn 55.0	Iron Fe 55.9; Cobalt Co 59; Nickel Ni 59 (Cu)
5		Copper Cu 63.6	Zinc Zn 65.4	Gallium Ga 70.0	Germanium Ge 72.3	Arsenic As 75	Selenium Se 79	Bromine Br 79.95	
6	Krypton Kr 81.8	Rubidium Rb 85.4	Stronium Sr 87.6	Yttrium Y 89.0	Zirconium Zr 90.6	Niobium Nb 94.0	Molybdenum Mo 96.0	-	Ruthenium Ru 101.7; Rhodium Rh 103.0; Palladium Pd 106.5 (Ag)
7		Silver Ag 107.9	Cadmium Cd 112.4	Indium In 114.0	Tin Sn 119.0	Antimony Sb 120.0	Tellurium Te 127	Iodine I 127	
8	Xenon Xe 128	Caesium Cs 132.9	Barium Ba 137.4	Lanthanum La 139	Cerium Ce 140	-	-	-	
9		-	-	-	-	-	-	-	
10	-	-	-	Ytterbium Yb 173	-	Tantalum Ta 183	Tungsten W 184	-	Osmium Os 191; Irdium Ir 193; Platinum Pt 194.9 (Au)
11		Gold Au 197.2	Mercury Hg 200.0	Thallium Tl 204.1	Lead Pb 206.9	Bismuth Bi 208	-	-	
12	-	-	Radium Ra 224	-	Thorium Th 232	-	Uranium U 239		
HIGHER SALINE OXIDES	R	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4
HIGHER GASEOUS HYDROGEN COMPOUNDS					RH_4	RH_3	RH_2	RH	

चित्र 4.1 : 1905 में प्रकाशित मेन्डेलीव आवर्त सारणी

स्मरण रहे कि जब मेन्डेलीव की आवर्त सारणी प्रकाशित हुई थी उस समय किसी को परमाणु-संरचना का ज्ञान नहीं था। कई दशक पश्चात् इलेक्ट्रॉन की खोज हुई तथा परमाणु संरचना के आधुनिक सिद्धान्त का विकास हुआ **(यूनिट 3)**। अगले अनुभाग में हम देखेंगे कि किस प्रकार, परमाणु क्रमांक तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास आवर्त सारणी का मूल आधार प्रस्तुत करते हैं।

4.2 आधुनिक आवर्त-नियम तथा आवर्त सारणी का वर्तमान स्वरूप : (Modern Periodic Law and The Present Form of the Periodic Table)

जैसा कि हम पिछले अनुभाग में देख चुके हैं कि मेन्डेलीव द्वारा तत्त्वों का वर्गीकरण, उनके परमाणु भारों पर आधारित है तथा सारणी में तत्त्वों को परमाणु भार के बढ़ते हुए क्रम में रखने पर, असंगतियां भी देखने को मिलती हैं, (पोटैशियम तथा आर्गन, कोबाल्ट तथा निकिल टेल्युरियम तथा आयोडिन)। 1913 में आवर्त सारणी का विकास अपने शिखर पर था जबकि अंग्रेज भौतिक वैज्ञानिक मोजले ने दर्शाया कि परमाणु द्रव्यमान की तुलना में तत्त्वों के परमाणु क्रमांक, उन तत्त्वों के गुण-धर्मों के मूल आधार हैं। किसी तत्त्व की आवर्त सारणी में स्थिति, उस तत्त्व के परमाणु क्रमांक पर निर्भर है तथा इस प्रकार मेन्डेलीव के आवर्त सारणी में उपस्थित असंगतियों का आसानी से निराकरण हो जाता है। मेन्डेलीव द्वारा उल्लेखित आवर्त-नियम का संशोधन निम्न रूप में किया गया :

"तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुण उनके परमाणु क्रमांकों के आवर्ती फलन है" (The physical and chemical properties of the elements are periodic functions of their atomic numbers)

स्मरण रहे कि तत्त्व का परमाणु क्रमांक उस तत्त्व के उदासीन परमाणु को नाभिक में उपस्थित नाभिकीय आवेश (प्रोटानों की संख्या) या परमाणु के बाह्य कक्षों में उपस्थित सम्पूर्ण इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर होता है। इस प्रकार आवर्त सारणी में तत्त्वों का वर्गीकरण उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास पर आधारित है जो कि यथार्थरूप में उन तत्त्वों तथा उनके यौगिकों के भौतिक गुणों तथा रासायनिक गुणों का फलन (function) है।

समय-समय पर आवर्त सारणी के विभिन्न रूप प्रस्तुत किए गए हैं। इसका आधुनिक स्वरूप जो कि बहुत सरल तथा अत्यन्त ही उपयोगी है, **चित्र 4.2** में दर्शाया गया है। क्षैतिज पंक्तियों, (Horizontal rows, जिसे मेन्डेलीव ने श्रेणियां कहा) को **आवर्त** (Period) कहा जाता है। समान इलेक्ट्रॉन विन्यास वाले तत्त्वों को उर्ध्वाधर स्तम्भों (Vertical columns) में रखा गया है। ये उर्ध्वाधर स्तम्भ, वर्ग (Group) या परिवार (Family) कहे जाते हैं। IUPAC के अनुमोदन के अनुसार वर्गों को पुरानी पद्धति O, IA, IIA........VIIA, VIII, IB, IIB, ...VIIB के स्थान पर उन्हें 1 से 18 तक की संख्याओं में अंकित कर निरुपित किया गया है। कुल मिलाकर आवर्त सारणी में आवर्तों की संख्या सात है। प्रथम तीन आवर्त, **लघु आवर्त** तथा शेष चार आवर्त **दीर्घ आवर्त** कहलाते हैं। प्रथम लघु आवर्त में **दो तत्त्व** उपस्थित हैं। दूसरे तथा तीसरे लघु आवर्त में प्रत्येक में **आठ तत्त्व** हैं। चौथे तथा पांचवें प्रत्येक दीर्घ आवर्त में **अट्ठारह तत्त्व** स्थित है। छठवां आवर्त भी दीर्घ आवर्त है तथा उसमें **बत्तीस तत्त्व हैं**। सातवाँ आवर्त, अपूर्ण दीर्घ आवर्त है तथा सैद्धान्तिक रूप से छठवें आवर्त की तरह इसमें अधिकतम तत्त्वों की संख्या 32 होगी।

4.3 100 से अधिक परमाणु क्रमांक वाले तत्त्वों का नामकरण : (Nomenclature of the Elements with Atomic number > 100)

पूर्व में परम्परागत रूप से नए तत्त्वों का नामकरण उन तत्त्वों के शोधकर्ताओं के ऊपर छोड़ दिया गया था तथा प्रस्तावित नाम का समर्थन, अंतर्राष्ट्रीय शुद्ध अनुप्रयुक्त रसायन संघ (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) द्वारा किया गया। 104 तथा इससे अधिक परमाणु क्रमांक वाले कुछ तत्त्वों की मूल खोजों पर विवाद उत्पन्न हो गया। कई वर्षों पश्चात् 1994 में, IUPAC अकार्बनिक रसायन के नामकरण हेतु गठित आयोग (Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry, CNIC) की वर्षों चली चर्चाओं एवं विश्वभर के रसायनज्ञों के सुझावों के आधार पर, IUPAC ने, 1997 में अन्तिम रूप से 104 से 109 वाले परमाणु क्रमांकों के तत्त्वों के प्रस्तावित नामों पर अपनी सहमति प्रदान कर दी। **(सारणी 4.3** का अवलोकन करें)।

परमाणु क्रमाक 110 तथा इसके ऊपर वाले तत्त्वों के नामों की अन्तिम रूप से घोषणा अभी बाकी है। फिर भी जब तक कि इन तत्त्वों के नामों की अन्तिम रूप से मान्यता प्राप्त नहीं हो जाती है, तब तक इनके नामकरण हेतु IUPAC में इस सम्बन्ध में एक पद्धति की अनुमति प्रदान कर दी है।

Representative elements (Groups 1, 2) | d-transition elements (Groups 3–12) | Representative elements (Groups 13–17) | Noble gases (Group 18)

PERIOD NUMBER	GROUP NUMBER 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1								1 H $1s^1$										2 He $1s^2$
2	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$											5 B $2s^2 2p^1$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$	9 F $2s^2 2p^5$	10 Ne $2s^2 2p^6$
3	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$											13 Al $3s^2 3p^1$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$	17 Cl $3s^2 3p^5$	18 Ar $3s^2 3p^6$
4	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^1 4s^2$	22 Ti $3d^2 4s^2$	23 V $3d^3 4s^2$	24 Cr $3d^5 4s^1$	25 Mn $3d^5 4s^2$	26 Fe $3d^6 4s^2$	27 Co $3d^7 4s^2$	28 Ni $3d^8 4s^2$	29 Cu $3d^{10} 4s^1$	30 Zn $3d^{10} 4s^2$	31 Ga $4s^2 4p^1$	32 Ge $4s^2 4p^2$	33 As $4s^2 4p^3$	34 Se $4s^2 4p^4$	35 Br $4s^2 4p^5$	36 Kr $4s^2 4p^6$
5	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^1 5s^2$	40 Zr $4d^2 5s^2$	41 Nb $4d^4 5s^1$	42 Mo $4d^5 5s^1$	43 Tc $4d^5 5s^2$	44 Ru $4d^7 5s^1$	45 Rh $4d^8 5s^1$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $4d^{10} 5s^1$	48 Cd $4d^{10} 5s^2$	49 In $5s^2 5p^1$	50 Sn $5s^2 5p^2$	51 Sb $5s^2 5p^3$	52 Te $5s^2 5p^4$	53 I $5s^2 5p^5$	54 Xn $5s^2 5p^6$
6	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La* $5d^1 6s^2$	72 Hf $4f^{14} 5d^2 6s^2$	73 Ta $5d^3 6s^2$	74 W $5d^4 6s^2$	75 Re $5d^5 6s^2$	76 Os $5d^6 6s^2$	77 Ir $5d^7 6s^2$	78 Pt $5d^9 6s^1$	79 Au $5d^{10} 6s^1$	80 Hg $5d^{10} 6s^2$	81 Tl $6s^2 6p^1$	82 Pb $6s^2 6p^2$	83 Bi $6s^2 6p^3$	84 Po $6s^2 6p^4$	85 At $6s^2 6p^5$	86 Rn $6s^2 6p^6$
7	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac** $6d^1 7s^2$	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	–	114 Uuq	–	–	–	

f- Inner transition elements

*Lanthanoids $4f^n 5d^{0-1} 6s^2$	58 Ce $4f^2 5d^0 6s^2$	59 Pr $4f^3 5d^0 6s^2$	60 Nd $4f^4 5d^0 6s^2$	61 Pm $4f^5 5d^0 6s^2$	62 Sm $4f^6 5d^0 6s^2$	63 Eu $4f^7 5d^0 6s^2$	64 Gd $4f^7 5d^1 6s^2$	65 Tb $4f^9 5d^0 6s^2$	66 Dy $4f^{10} 5d^1 6s^2$	67 Ho $4f^{11} 5d^0 6s^2$	68 Er $4f^{12} 5d^0 6s^2$	69 Tm $4f^{13} 5d^0 6s^2$	70 Yb $4f^{14} 5d^0 6s^2$	71 Lu $4f^{14} 5d^1 6s^2$
**Actinoids $5f^n 6d^{0-2} 7s^2$	90 Th $5f^0 6d^2 7s^2$	91 Pa $5f^2 6d^1 7s^2$	92 U $5f^3 6d^1 7s^2$	93 Np $5f^4 6d^1 7s^2$	94 Pu $5f^6 6d^0 7s^2$	95 Am $5f^7 6d^0 7s^2$	96 Cm $5f^7 6d^1 7s^2$	97 Bk $5f^9 6d^0 7s^2$	98 Cf $5f^{10} 6d^0 7s^2$	99 Es $5f^{11} 6d^0 7s^2$	100 Fm $5f^{12} 6d^0 7s^2$	101 Md $5f^{13} 6d^0 7s^2$	102 No $5f^{14} 6d^0 7s^2$	103 Lr $5f^{14} 6d^1 7s^2$

चित्र 4.2 : तत्त्वों के परमाणु क्रमांक तथा तलस्था अवस्था इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के साथ दीर्घाकार आवर्त सारणी। 1984 के IUPAC अनुमोदन के अनुसार वर्गों को 1 से 18 तक दर्शाया गया है। इस प्रकार का संकेतन, *s*, *p* एवं *d*–ब्लॉक तत्त्वों को दर्शाने की पुरानी पद्धति, IA - VII A ; IB - VIIB एवं VIII वर्गों को प्रतिस्थापित करता है।

सारणी 4.3 परमाणु क्रमांक 103 से अधिक वाले तत्त्वों का नामकरण

परमाणु क्रमांक	नाम	प्रतीक	[illegible]	[illegible]
104	Unnilquadium	Unq	Rutherfordium	Rf
105	Unnilpentium	Unp	Dubnium	Db
106	Unnilhexium	Unh	Seaborgium	Sg
107	Unnilseptium	Uns	Bohrium	Bh
108	Unniloctium	Uno	Hassnium	Hs
109	Unnilennium	Une	Meitnerium	Mt
110	Ununnillium	Uun	*	*
111	Unununnium	Uuu	*	*
112	Ununbium	Uub	*	*
113	Ununtrium	Uut	+	
114	Ununquadium	Uuq	*	*
115	Ununpentium	Uup	+	
116	Ununhexium	Uuh	+	
117	Ununseptium	Uus	+	
118	Ununoctium	Uuo	+	

* *(IUPAC द्वारा नामों की घोषणा अभी बाकी है)* + *(तत्व जिनकी खोज अभी नहीं हुई है)*

इस पद्धति का उपयोग, तत्त्वों के परमाणु क्रमांकों के लिए लैटिन शब्दों (Latin words) का उपयोग करके किया गया है। शून्य (0) एवं 1 से 9 तक संख्याओं के लिए संख्यात्मक मूल (numerical root) का प्रयोग करते हुए इनके नामों का व्युत्पन्न (derived) सीधे उनके परमाणु क्रमांकों के आधार पर किया गया है **(सारणी 4.4)**। संख्यात्मक मूल अंकों के क्रम में बंधे है जो कि उन तत्त्वों के परमाणु क्रमांक को दर्शाते हैं तथा अन्त में **"इअम"** (ium) जोड़ दिया जाता है। 103 से ऊपर परमाणु क्रमांक वाले तत्त्वों के IUPAC नाम **सारणी 4.3** में दर्शाए गए है। परमाणु क्रमांक 112 तक वाले तत्त्वों एवं 114 परमाणु क्रंमाक वाले तत्त्व की खोज हो चुकी है। परमाणु क्रमांक 113, 115 तथा उससे ऊपर वाले तत्त्व अभी तक अज्ञात हैं।

उदाहरण 4.1
120 परमाणु क्रमांक वाले तत्त्व का IUPAC नाम तथा इसका प्रतीक (Symbol) क्या होगा?

हल :
सारणी 4.4 के अनुसार, 1,2 तथा 0 अंकों के लिए मूल (root) क्रमशः un, bi, तथा nil होंगे। अतः 120 परमाणु क्रमांक वाले तत्त्व का IUPAC नाम होगा – **Unbinilium** तथा प्रतीक **Ubn** होगा।

सारणी 4.4 तत्त्वों के IUPAC नामकरण हेतु संकेतन

[illegible]	[illegible]	[illegible]
0	nil	n
1	un	u
2	bi	b
3	tri	t
4	quad	q
5	pent	p
6	hex	h
7	sept	s
8	oct	o
9	enn	e

4.4 तत्त्वों के इलेक्ट्रानिक विन्यास तथा आवर्त सारणी : (Electronic Configurations of the Elements and Periodic Table)

दीर्घाकार आवर्त सारणी (Long Form of Periodic Table) तथा तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में निकटतम सम्बन्ध हैं। हम जानते हैं कि किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉनों की पहचान उसके चार क्वान्टम संख्याओं के समुच्चय (Set) के आधार पर की जाती है। मुख्य क्वान्टम संख्या (n) परमाणु के मुख्य

ऊर्जा स्तर को निर्देशित करती है जो कि **कोश** कहलाता है। तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास का अध्ययन आवर्त-सारणी में आवर्त तथा वर्ग में क्रमिका परिवर्तन के आधार पर किया जा सकता है।

(अ) आवर्त में इलेक्ट्रानिक विन्यास : (Electronic Configurations in Period)

आवर्त सारणी में प्रत्येक उत्तरोत्तर आवर्त (Successive Period) की पूर्ति अगले उच्च मुख्य ऊर्जा स्तर (n=2, n=3 आदि) के बाह्य कोशों में इलेक्ट्रॉनों के प्रवेश होने के साथ प्रारम्भ होती है। यह देखा जा सकता है कि प्रत्येक आवर्त में तत्त्वों की संख्या, मुख्य ऊर्जा स्तर जो भरी जाती है उसमें उपस्थित प्राप्य परमाणवीय आर्बिटलों (available atomic orbital) की संख्या के दुगनी होती है। इस प्रकार प्रथम आवर्त जिसमें प्रारम्भ सबसे कम वाले कोश के भरने के साथ शुरू होता है। तत्त्वों की संख्या दो है – हाईड्रोजन ($1s^1$) तथा हीलियम ($1s^2$) तथा प्रथम कोश (K कोश) पूर्ण हो जाता है। दूसरे आवर्त का आरम्भ लीथियम तत्त्व (Li $=1s^2 2s^1$) से होता है जिसमें तीसरा इलेक्ट्रॉन, $2s^1$ आर्बिटल में प्रवेश करता है। अगले तत्त्व बेरिलियम में चार इलेक्ट्रॉन उपस्थित हैं तथा इसका इलेक्ट्रानिक विन्यास $1s^2 2s^2$ है। पुनः बोरान तत्त्व से शुरू करते हुए जब हम निऑन तत्त्व तक पहुँचते हैं तो $2p$ आर्बिटल पूर्ण रूप से इलेक्ट्रॉनों द्वारा भर जाता है। इस प्रकार L कोश निऑन ($2s^2 2p^6$) तत्त्व के साथ पूर्ण हो जाता है तथा दूसरे आवर्त में तत्त्वों की संख्या आठ हो जाती है। आवर्त सारणी का तीसरा आवर्त (n=3) सोडियम तत्त्व के साथ प्रारम्भ होता है तथा $3s$ आर्बिटल में इलेक्ट्रॉन भरना शुरू हो जाता है। उत्तरोत्तर $3s$ एवं $3p$ आर्बिटलो के इलेक्ट्रॉनों द्वारा भरने के पश्चात, तीसरे आवर्त में तत्त्वों की संख्या सोडियम से आर्गन तक कुल मिलाकर आठ हो जाती है।

चौथे आवर्त (n=4) का प्रारम्भ, पोटैशियम से, $4s$ आर्विटल के भरने के साथ होता है। इस जगह पर यह बात महत्त्वपूर्ण है कि $4p$ आर्बिटल के भरने के पूर्व ही $3d$ आर्बिटल का भरना शुरू हो जाता है जो कि ऊर्जात्मक (energetically) रूप से अनुकूल है। इस प्रकार हमें $3d$ - संक्रमण श्रेणी ($3d$ -Transition Series) प्राप्त हो जाती है। चौथे आवर्त का अन्त, क्रिप्टॉन पर $4p$ ऑर्बिटल के पूर्ण रूप से भरने के साथ हो जाता है। इस प्रकार चौथे आवर्त में कुल मिलाकर 18 तत्त्व हैं।

पाचवां आवर्त, (n=5) रुबिडियम से प्रारम्भ होता है तथा इसमें $4d$-संक्रमण श्रेणी निहित है। $4d$- संक्रमण श्रेणी का आरम्भ इट्रीयम (Z=39) से आरम्भ होता है। तथा कैडमियम (Z=48) पर खत्म होता है। पाँचवें आवर्त का अन्त जेनॉन पर $5p$ ऑर्बिटल के पूर्ण होने के साथ हो जाता है।

छठवें आवर्त (n=6) में तत्त्वों की संख्या 32 है तथा इसमें इलेक्ट्रॉन भरने का उत्तरोत्तर क्रम $6s$, $4f$, $5d$, तथा $6p$ होता है। $4f$- आर्बिटल का भरना सीरियम (Z=58) से प्रारम्भ होकर ल्यूटीशियम (Z=71) पर समाप्त होता है। इस प्रकार हमें $4f$- आन्तरिक संक्रमण श्रेणी ($4f$ Inner transition Series) प्राप्त होती है। जिसे लैन्थेन्वायड श्रेणी (Lanthanoid Series) कहते है।

सातवाँ आवर्त (n=7), छठवें आवर्त के समान है जिसमें इलैक्ट्रॉन क्रमशः $7s$, $5f$, $6d$ तथा $7p$ आर्बिटल में भरते हैं। सातवें आवर्त के लगभग सभी तत्त्व क्रमिक विधियों (artifical methods) द्वारा मानव निर्मित रेडियोधर्मी तत्त्व हैं। सातवां आवर्त 118वें परमांणु क्रमांक वाले तत्त्व के साथ पूर्ण होगा जो कि उत्कृष्ट गैस परिवार से संबद्ध होगा।

ऐक्टिनियम (Z=89) के पश्चात, $5f$ आर्बिटल के भरने के फलस्वरूप, $5f$ आन्तरिक संक्रमण श्रेणी ($5f$- Inner transition Series) प्राप्त होती हैं। जिसे ऐक्टीन्वायड श्रेणी (Actinoid Series) कहते है। ($4f$ तथा $5f$- आन्तरिक संक्रमण श्रेणी को आवर्त सारणी के मुख्य अंग से बाहर रखा गया है जिससे कि आवर्त सारणी के मूल आवर्त नियम अर्थात् परमाणु क्रमांक के बढ़ने के साथ तत्त्वों के गुणों में आवर्तता का उल्लघंन न हो सके। इस प्रकार इन तत्त्वों के बीच एक तरह से समान गुणों की व्यवहारिकता बनी रहती है।

(ब) वर्गवार/इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

एक ही वर्ग/उर्ध्वाधर स्तम्भ में रखे गए तत्त्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास समान है, इनके बाह्य आर्बिटलों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या एवं गुणधर्म भी समान हैं। वर्ग 1 (क्षार धातुएं) इनकी उदाहरण हैं

Atomic numbers	Symbol	Electronic Configurations
3	Li	$1s^2 2s^1$ or $[He]2s^1$
11	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ or $[Ne]3s^1$
19	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ or $[Ar]4s^1$
37	Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3s^{10} 4p^6 5s^1$ or $[Kr]5s^1$
55	Cs	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 6p^6 6s^1$ or $[Xe]6s1$

इस प्रकार यह ज्ञात होता है कि किसी तत्त्व के गुणधर्म उसके परमाणु क्रमांक के माध्यम से आवर्ती स्थान से उसका सम्बन्ध स्थापित करते हैं नाकि तत्त्व के सापेक्षिक द्रव्यमान से।

4.5 तत्त्वों के प्रकार : *s*-, *p*-, *d*-, *f*-,ब्लॉक (Types of Elements : *s*-, *p*-, *d*-, *f*- Blocks)

आवर्त सारणी का सैद्धांतिक मूलाधार ऑफबाऊ का सिद्धान्त (Aufbau principle) तथा परमाणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है। आवर्त सारणी के उर्ध्वाधर स्तम्भों (vertical columns) में स्थित तत्त्व एक वर्ग (Group) अथवा **परिवार** (Family) की रचना करते हैं। एक ही परिवार या एक ही वर्ग के सभी तत्त्व समान रासायनिक आचरण दर्शाते हैं। इस समानता का कारण है कि एक ही वर्ग के सभी तत्त्वों के बाहयतम कोश में इलेक्ट्रॉनों की समान संख्या तथा एक ही प्रकार की व्यवस्था होती है। तत्त्वों में किस प्रकार के आर्बिटलों में इलेक्ट्रॉन भरते हैं, इसके आधार पर आवर्त सारणी के सम्पूर्ण तत्त्वों को चार विभिन्न ब्लॉकों में विभाजित किया जा सकता है। इसको तत्त्वों सहित **चित्र 4.3** में स्पष्ट किया गया है। इस प्रकार के वर्गीकरण में दो अपवाद देखने को मिलते हैं। पहला अपवाद हीलियम का है। हीलियम को *s*-ब्लॉक के तत्त्वों में संबद्ध होना चाहिए, परन्तु इसका स्थान आवर्त सारणी में 18वें वर्ग के तत्त्वों के साथ *p*-ब्लॉक में है। इसका औचित्य इस आधार पर है कि हीलियम का संयोजी कोश (Valence Shell) पूर्ण है। ($He=1s^2$), जिसके फलस्वरूप यह उत्कृष्ट गैसों के अभिलक्षणों को प्रदर्शित करती है। दूसरा अपवाद हाईड्रोजन का है। इसके इलेक्ट्रॉन विन्यास में एकाकी *s*-इलेक्ट्रॉन है, ($H=1s^1$)और इस प्रकार इसका स्थान प्रथम वर्ग में क्षारीय धातुओं के साथ होना चाहिए। दूसरी तरफ, यह एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके, उत्कृष्ट गैस (हीलियम) का इलेक्ट्रानिक विन्यास प्राप्त कर सकती है और इस तरह इसका आचरण, 17वें हैलोजेन की भांति हो सकता है। उल्लेखनीय है कि हैलोजेन एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके अपने निकटतम उत्कृष्ट गैस के स्थाई इलेक्ट्रॉन विन्यास प्राप्त कर लेते हैं। इस प्रकार हम देखते हैं कि हाईड्रोजन की आवर्त सारणी में एक विचित्र स्थिति है। एक तरफ इसको क्षारीय धातुओं के साथ होना चाहिए तथा दूसरी तरफ इसको हैलोजेन के साथ होना चाहिए। चूंकि यह एक विशेष स्थिति है, अतः हाईड्रोजन को आवर्त सारणी के मध्य में सबसे ऊपर अलग से स्थान देना अत्यधिक तर्क संगत है, जैसा कि **चित्र 4.2** तथा **चित्र 4.3** में दर्शाया गया हैं। **(एकक 11 भी देखें)**

4.5.1 *s*-ब्लॉक के तत्त्व (*s*- Block Elements)

प्रथम वर्ग के तत्त्वों (क्षारीय धातुएं) तथा द्वितीय वर्ग के तत्त्वों (क्षारीय मृदा धातुएं) के बाहयतम कोश का सामान्य इलेक्ट्रानिक विन्यास क्रमशः ns^1 तथा ns^2 है। दोनों वर्गों के तत्त्व आवर्त सारणी के *s*-ब्लॉक से संबद्ध हैं। ये सभी क्रियाशील धातुएं हैं। इनके आयनन एन्थैल्पी के मान कम होते हैं, (**अनुभाग 4.6.1** का अवलोकन करें) तथा ये तत्त्व सरलतापूर्वक बाहयतम इलेक्ट्रॉन का परित्याग कर सकते हैं। इस प्रकार क्षारीय धातुएं ***1+आयन*** ($L1^+$, Na^+, K^+) तथा मृदा क्षारीय धातुएं ***2+आयन*** (Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}) बना लेती हैं। वर्ग में नीचे की ओर जाने पर इन धातुओं के धात्विक लक्षण तथा क्रियाशीलता में वृद्धि होती है। बेरीलियम को छोड़कर *s*-ब्लॉक के तत्त्वों के योगिक पूर्ण रूप से आयनिक होते हैं।

4.5.2 *p*- ब्लॉक के तत्त्व (The *p*-block Elements)

आवर्त सारणी के *p*-ब्लॉक में 13वें वर्ग से लेकर 18वें वर्ग के तत्त्व सम्मिलित हैं। *p*-ब्लॉक के तत्त्वों को *s*-ब्लॉक के तत्त्वों के साथ मिला देने पर, सभी तत्त्व संयुक्त रूप से **निरूपक तत्त्व** (Representative Elements) या **मुख्य वर्ग के तत्त्व** (Main Group Elements) कहलाते हैं। प्रत्येक आवर्त के *p*-ब्लॉक तत्त्वों के बाहयतम इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2 np^1$ में $ns^2 np^6$ से तक का परिवर्तन होता है। प्रत्येक आवर्त, $ns^2 np^6$ संवृत कोश (Closed Shell) वाले उत्कृष्ट गैस के इलेक्ट्रानिक विन्यास के साथ समाप्त होता है। इसमें प्रथम आवर्त अपवाद है, जहां कि उत्कृष्ट गैस हीलियम का इलेक्ट्रानिक विन्यास $1s^2$ है। उत्कृष्ट गैसों (Noble gases) के संयोजी कोशों के आर्बिटल पूर्ण रूप से इलेक्ट्रॉनों द्वारा संतृप्त होते हैं। इनके स्थाई इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में परिवर्तन करवा पाना अत्यन्त ही कठिन है। इसके कारण उत्कृष्ट गैसों की क्रियाशीलता बहुत ही कम होती है। उत्कृष्ट गैस परिवार के पहले अति महत्त्वपूर्ण अधातुओं के दो क्रियाशील वर्ग स्थित हैं। ये वर्ग हैं, 17वां वर्ग तथा 16वां वर्ग। 17वें वर्ग के तत्त्व **हैलोजेन** (Halogens) कहलाते हैं तथा 16वें वर्ग के तत्त्व **चाल्कोजेन** (Chalcogens) कहलाते हैं। इन दो वर्गों के तत्त्वों की ऋणात्मक **इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी** (negative election gain enthalpy) बहुत ही उच्च होती है, (**अनुभाग 4.6.2** को देखें) तथा यह तत्त्व

s-BLOCK

	1	2
1*s*		
2*s*	Li	Be
3*s*	Na	Mg
4*s*	K	Ca
5*s*	Rb	Sr
6*s*	Cs	Ba
7*s*	Fr	Ra

H

d-BLOCK

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3*d*	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4*d*	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5*d*	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
6*d*	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub

p-BLOCK

	13	14	15	16	17	18
						He
2*p*	B	C	N	O	F	Ne
3*p*	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4*p*	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5*p*	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6*p*	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7*p*	–	Uuq	–	–	–	–

f-BLOCK

Lanthanoids 4*f*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinoids 5*f*	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

चित्र 4.3 : *विभिन्न आर्बिटलों के भरने के आधार पर आवर्त सारणी में तत्त्वों के प्रकार। विस्तृत वर्गीकरण के आधार पर मोटी टेढ़ी–मेढ़ी रेखा के बाईं ओर धातुओं को तथा उसके दाहिनी ओर अधातुओं को प्रदर्शित किया गया है। तत्त्व जो कि सीमावर्ती रेखा पर छायादार वर्गाकार भाग में रखे गए है, वे उपधातुएं हैं।*

आसानी से क्रमशः एक या दो इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर स्थाई उत्कृष्ट गैस इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त कर लेते हैं। आवर्त में बाईं से दाहिनी ओर बढ़ने पर तत्त्वों के अधात्विक लक्षणों में वृद्धि होती है तथा किसी वर्ग में ऊपर से नीचे की तरफ जाने पर धात्विक गुण की वृद्धि होती है।

4.5.3 *d*- ब्लॉक के तत्त्व (संक्रमण तत्त्व) [(*d*-Block Elements) (Transition Elements)]

आवर्त सारणी के मध्य में स्थित वर्ग 3 से वर्ग 12 वाले तत्त्व ***d*-ब्लॉक के तत्त्व** कहलाते हैं। इस ब्लॉक के तत्त्वों की पहचान, इनके आन्तरिक *d*-ऑर्बिटलों के इलेक्ट्रॉनो द्वारा भरे जाने के आधार पर की जाती है। यही कारण है कि ये तत्त्व *d*-ब्लॉक के तत्त्व कहलाते हैं। इन तत्त्वों का बाह्य इलेक्ट्रानिक विन्यास $(n\text{-}1)d^{1\text{-}10}ns^{1\text{-}2}$ है। यह सभी तत्त्व, **धातुएं** हैं। इन तत्त्वों के आयन प्रायः **रंगीन** होते हैं। ये **परिवर्ती संयोजकता** (Variable valency) प्रदर्शित करते हैं। इस सम्बन्ध में उल्लेखनीय है कि Zn, Cd तथा Hg के सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, $(n\text{-}1)d^{10}ns^2$ होते हुए भी, ये धातुएं संक्रमण तत्त्वों के बहुत से लक्षणों को प्रदर्शित नहीं करती हैं। *d*-ब्लॉक के तत्त्व, रासायनिक तौर पर अतिक्रियाशील *s*-ब्लॉक के तत्त्वों तथा कम क्रियाशील 12वें, 13वें, एवं 14वें वर्गों के तत्त्वों के बीच एक प्रकार से सेतु का कार्य करते हैं। इसी कारण, *d*-ब्लॉक के तत्त्वों को **संक्रमण तत्त्व** (Transition Elements) भी कहते हैं।

4.5.4 *f*- ब्लॉक के तत्त्व (आतंरिक संक्रमण तत्त्व) [*f*-block Elements) (Inner-Transition Elements)]

आवर्त सारणी के मुख्य अंग के बाहर नीचे की ओर जिन तत्त्वों को क्षैतिज पंक्तियों (rows) में रखा गया हैं, वे **लैन्थेन्वायड श्रेणी** (Lanthanoid Series : Ce_{58}-Lu_{71}) तथा **ऐक्टीन्वायड श्रेणी** (Actinoid Series : Th_{90}-Lr_{103}) के तत्त्व कहलाते हैं। इन श्रेणी के तत्त्वों की पहचान इनके सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $(n\text{-}2)f^{1\text{-}14}(n\text{-}1)d^{0\text{-}1}ns^2)$ द्वारा की जाती है। तत्त्वों में अन्तिम इलेक्ट्रॉन जो भरता है, वह *f*-इलेक्ट्रॉन होता है। इसी आधार पर इन श्रेणियों के तत्त्वों को *f*-ब्लॉक के तत्त्व (आंतरिक संक्रमण तत्त्व) कहते हैं। ये सभी तत्त्व धातुएं हैं। प्रत्येक श्रेणी में तत्त्वों के गुण लगभग समान हैं। ऐक्टीन्वायड श्रेणी के तत्त्वों के अनेकों सम्भावित ऑक्सीकरण अवस्थाओं के फलस्वरूप इन तत्त्वों की रसायन इनके संगत श्रेणी लैन्थेन्वायड के तत्त्वों की तुलना में अत्यधिक जटिल है। ऐक्टीन्वायड श्रेणी के तत्त्व रेडियोधर्मी (Radioactive) होते हैं। बहुत से ऐक्टीन्वायड तत्त्वों को नाभिकीय अभिक्रियाओं द्वारा नैनोग्राम (nenogram) या उससे भी कम मात्रा में प्राप्त किया गया है। इन तत्त्वों के रसायन का पूर्णरूप से अध्ययन नहीं हो पाया है। यूरेनियम के बाद वाले तत्त्व, (Transuranium Elements) परायूरेनियम तत्त्व कहलाते हैं।

उदाहरण 4.2

परमाणु क्रमांक 117 एवं 120 वाले तत्त्वों की अब तक खोज नहीं हो पाई है। इन तत्त्वों का स्थान आवर्त सारणी के किस परिवार/वर्ग में होना चाहिए तथा प्रत्येक का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्या होगा।

हल :

चित्र 4.2 से स्पष्ट है कि परमाणु क्रमांक 117 वाले तत्त्व का स्थान आवर्त सारणी में हैलोजेन परिवार (वर्ग 17) के साथ होगा तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^2 7p^5$ होगा।

परमाणु क्रमांक Z = 120 वाले तत्त्व का स्थान वर्ग 2 (क्षारीय मृदा धातुएं) में होगा तथा इसका इलेक्ट्रानिक विन्यास, $[Uuo]8s^2$ होगा।

इसके अतिरिक्त *s*-, *p*-, *d*-,तथा *f*- ब्लाकों के गुणों के आधार पर तत्त्वों का एक अन्य प्रकार का विस्तृत वर्गीकरण **चित्र 4.3** में देखने को मिलता है। तत्त्वों को **धातुओं** तथा **अधातुओं** में विभाजित किया जा सकता है। ज्ञात तत्त्वों में 75 प्रतिशत से अधिक संख्या धातुओं की है जो कि आवर्त सारणी के बाईं ओर स्थित हैं। धातुएं सामान्यतया कम ताप पर ठोस होती हैं, (मर्करी इसका अपवाद है)। इन धातुओं के गलनांक एवं क्वथनांक उच्च होते हैं। ये ताप तथा विद्युत के सुचालक होते हैं। ये आघातवर्ध्य (Malleable) होते हैं, (जो ठोस हथौड़े से पीटने पर टूटते नहीं बल्कि फैल जाते हैं।) धातुएं तन्य (ductile) भी होती हैं, (जिस ठोस के तार खींचे जा सकते हैं, उसे तन्य कहते हैं)।

दूसरी तरफ, अधातुएं आवर्त सारणी के दाहिनी ओर उसके शीर्ष पर स्थित हैं। अधातुएं, सामान्य तथा कक्ष ताप पर ठोस एंव गैसें हैं। इनके गलनांक तथा क्वथनांक कम होते हैं। ये ताप तथा विद्युत की कुचालक होती हैं। बहुत से ठोस अधात्विक भंगुर (Brittle) होते हैं, (वे ठोस जो चोट मारने पर छोटे छोटे टुकड़ों में टूट जाते हैं, भंगुर होते हैं)। अधातुऐं तो आघातवर्धनीयता प्रदर्शित करती हैं और न तो तन्यता।

आवर्त सारणी में ऊपर से नीचे की ओर बढने पर तत्त्वों के धात्विक गुणों में वृद्धि होती है। जब हम आवर्त सारणी में बाईं से दाहिनी ओर बढ़ते हैं तो तत्त्वों के अधात्विक गुणों में वृद्धि होती है। तत्त्वों के धात्विक से अधात्विक गुणों में परिवर्तन सहसा (abrupt) नहीं होता है, बल्कि यह परिवर्तन टेढ़ी-मेढी रेखा (zig-zag line) के रूप में देखने को मिलता है जो कि **चित्र 4.3** में दर्शाया गया है। टेढ़ी-मेढ़ी रेखा के सीमावर्ती स्थित, जर्मेनियम, सिलिकॉन, आर्सेनिक, ऐण्टीमनी तथा टेल्युरियम तत्त्व, धातुओं तथा अधातुओं दोनों के अभिलक्षण दर्शाते हैं। इस प्रकार के तत्त्व जो कि धातुओं तथा अधातुओं दोनों के अभिलक्षण प्रदर्शित करते हैं, उन्हें **अर्ध-धातु** (Semi-metals) अथवा **उप-धातु** (Metalloid) कहते हैं। **चित्र 4.3** से स्पष्ट हैं कि जर्मेनियम, सिलिकान, आर्सेनिक, ऐण्टीमनी तथा टेल्युरियम उपधातुओं की आवर्त सारणी में स्थिति विकर्णतः (diagonally) है।

उदाहरण 4.3

निम्न तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए धात्विक लक्षण के क्रम में व्यवस्थित कीजिए। Si, Be, Mg, Na एवं *P*.

हल :

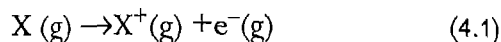
उल्लेखनीय है कि आवर्त सारणी के वर्ग में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर, तत्त्वों के धात्विक गुणों में वृद्धि होती है तथा आवर्त में बाएं से दाहिनी ओर बढ़ने पर धात्विक गुणों में कमी होती है। इस आधार पर दिए गए तत्त्वों के बढ़ते हुए धात्विक लक्षण का क्रम होगा : P<Si<Be<Mg<Na

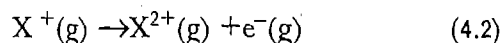
4.6 तत्त्वों के गुण-धर्मों में आवर्त प्रवृति : (Periodic Trends in Properties of Elements)

आवर्त नियम के अनुसार तत्त्वों को उनके परमाणु क्रमांकों के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित करने पर उन तत्त्वों के गुणों में आवर्तता पाई जाती है। बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ, इलेक्ट्रानिक विन्यास की पुनरावृति ही गुणों की आवर्तता (periodicity) का आधार है। आवर्त सारणी में जब हम वर्ग में नीचे की ओर बढ़ते हैं तथा आवर्त में बाईं से दाहिनी ओर बढ़ते हैं तो हमें तत्त्वों के भौतिक एवं रासायनिक गुणों में नियमित परिवर्तन देखने को मिलते हैं। इस अनुभाग में हम तत्त्वों के तीन मुख्य भौतिक गुणों जैसे कि **आयनन एन्थैल्पी** (Ionization Enthalpy), **इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी** (Electron Gain Enthalpy), **परमाणु आकार** (Atomic Size) तथा रासायनिक गुण जैसे संयोजकता में प्रेक्षित (observed) प्रवृतियों की विवेचना करेंगे।

4.6.1 आयनन एन्थैलपी (Ionization Enthalpy)

आयनन एन्थैल्पी तत्त्वों द्वारा इलेक्ट्रॉन परित्याग करने का मात्रात्मक माप कही जाती है। तलस्थ अवस्था (Ground State) में विलग गैसीय परमाणु (Isolated Gaseous atom) से बाह्यतम इलेक्ट्रॉन को बाहर निकालने में जो ऊर्जा लगती है, उसे तत्त्व की **आयनन एन्थैल्पी** कहते हैं। दूसरे शब्दों में, तत्त्व (X) की प्रथम आयनन एन्थैलपी का मान रासायनिक प्रक्रम (4.1) में एन्थैल्पी परिवर्तन (ΔH) के बराबर होगा।

$$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-}(g) \quad (4.1)$$

आयनन एन्थैल्पी को सामान्यतया किलो जूल प्रतिमोल ($kJmol^{-1}$ का एकक में व्यक्त किया जाता है। सर्वाधिक शिथिलता में बंधे दूसरे इलेक्ट्रॉन को पृथक करने के लिए दी गई ऊर्जा को तत्त्व (X) की **द्वितीय आयनन एन्थैल्पी** कहते हैं। द्वितीय आयनन एन्थैलपी का मान, रासायनिक प्रक्रम (4.2) को सम्पन्न होने में प्रयुक्त ऊर्जा के बराबर होता है।

$$X^{+}(g) \rightarrow X^{2+}(g) + e^{-}(g) \quad (4.2)$$

परमाणु से इलेक्ट्रॉन को पृथक करने में हमेशा ऊर्जा की आवश्यकता होती है। अतः आयनन एन्थैल्पी हमेशा धनात्मक होती है। तत्त्व के द्वितीय आयनन एन्थैल्पी का मान, उसके प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मान से अधिक होता है। क्योंकि उदासीन परमाणु की तुलना में धनावेशित आयन से इलेक्ट्रॉन को पृथक करना अधिक कठिन होता है। इसी प्रकार, तृतीय आयनन एन्थैल्पी का मान, द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के मान से अधिक होगा। "आयनन एन्थैल्पी" पद को यदि विनिर्दिष्ट (specified) नहीं किया गया है तो इसे प्रथम आयनन एन्थैल्पी समझ लेना चाहिए।

परमाणु क्रमांक 60 तक वाले तत्त्वों के प्रथम आयनन एन्थैल्पी का वक्र-आलेखन **चित्र 4.4** में दर्शाया गया है। चित्र से स्पष्ट है कि वक्र (Curve) के **उच्चिष्ठ** (maxima) पर उत्कृष्ट गैसें स्थित हैं जो कि संवृत इलेक्ट्रॉन कोश (closed electron shell) रखती हैं तथा इनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास बहुत ही स्थाई हैं। दूसरी तरफ वक्र के **निम्निष्ठ** (Minima) पर क्षारीय धातुएं स्थित हैं तथा इन धातुओं की आयनन एन्थैल्पी का मान

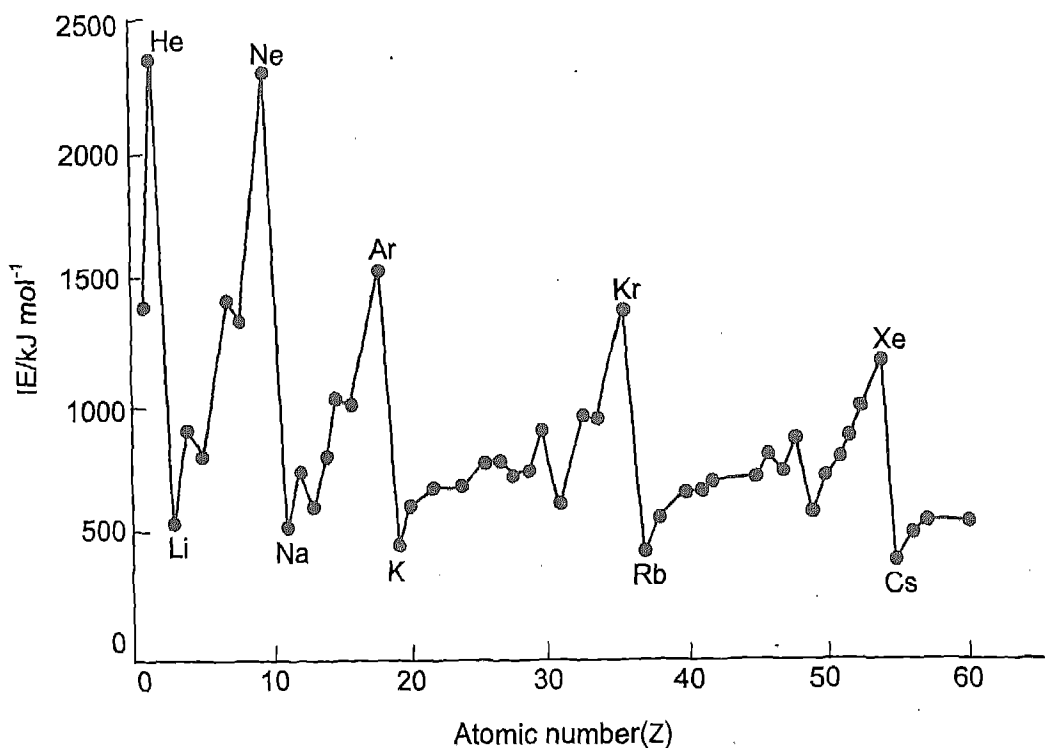
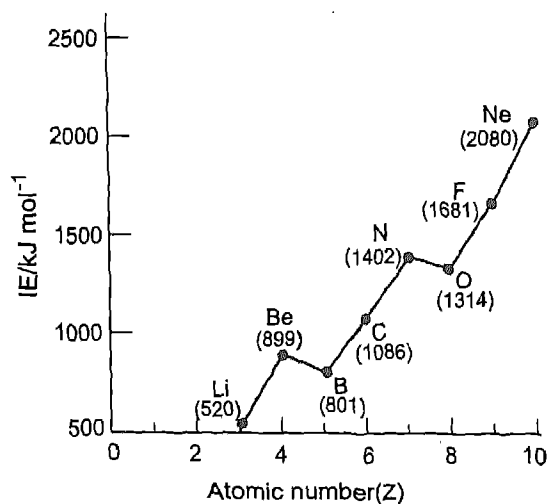
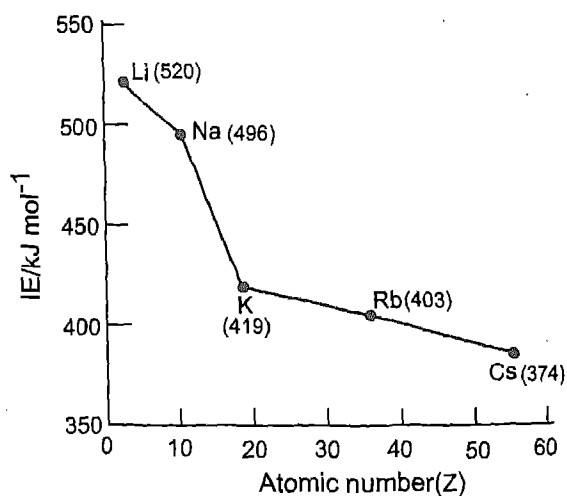
कम होता है। यही कारण है कि क्षारीय धातुएं अति क्रियाशील होती हैं।

इसके अतिरिक्त हम देखेंगे कि आवर्त में बाईं से दाहिनी तरफ बढ़ने पर तत्त्वों के प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मानों में सामान्यतया वृद्धि होती है तथा जब हम वर्ग में नीचे की ओर बढ़ते हैं तो उनके मानों में कमी आती है। इस प्रकार की प्रवृति, द्वितीय आवर्त के तत्त्वों तथा प्रथम वर्ग के क्षारीय धातुओं में क्रमशः **चित्र 4.5 (a)** तथा **चित्र 4.5 (b)** में स्पष्ट रूप से दिखती है। इसका कारण दो तथ्यों पर आधारित है : (i) नाभिक तथा इलेक्ट्रॉनों के बीच आकर्षण तथा (ii) इलेक्ट्रॉनों के बीच प्रतिकर्षण।

तत्त्वों में क्रोडीय इलेक्ट्रॉनों (Core electrons) की स्थिति नाभिक तथा संयोजी इलेक्ट्रॉन के बीच आ जाने के फलस्वरूप, संयोजी इलेक्ट्रॉन, नाभिक से परिरक्षित (Shielded) या आवंरित (Screened) हो जाता है। इस प्रभाव को **परिरक्षित प्रभाव** (Shielding Effect) या **आवरण प्रभाव** (Screening Effect) कहते हैं। आवरण प्रभाव के कारण, परमाणु के संयोजी इलेक्ट्रॉनों द्वारा अनुभव किया गया, **प्रभावी नाभिकीय आवेश**, (Effective Nuclear Charge) नाभिक में उपस्थित वास्तविक नाभिकीय आवेश (Actual Nuclear Charge) से कम हो जाता है। उदाहरणार्थ, लीथियम का बाह्यतम $2s^1$ इलेक्ट्रॉन (संयोजी इलेक्ट्रॉन), उसके आन्तरिक $1s^2$ क्रोड इलेक्ट्रॉनों द्वारा आवरण प्रभाव का अनुभव करता है। फलस्वरूप, लीथियम का संयोजी इलेक्ट्रॉन (+3) धनावेशित प्रभाव से कम प्रभाव का अनुभव करेगा, जबकि $1s^2$ क्रोड इलेक्ट्रॉन के अनुपस्थिति में उस संयोजी इलेक्ट्रॉन को (+3) धनावेशित प्रभाव का अनुभव होगा। आवरण प्रभाव उस परिस्थिति में अत्यधिक प्रभावी होता है जब कि आन्तरिक कोश के आर्बिटल पूर्ण रूप से भरे हों। इस प्रकार की स्थिति हम क्षारीय धातुओं में पाते हैं जिसमें एकाकी ns^1 इलेक्ट्रॉन (n = बाह्यतम कोश) के पहले कोश, उत्कृष्ट गैस इलेक्ट्रॉन विन्यास की पूर्ति करते हैं। इस प्रकार क्षारीय धातुओं के बाह्यतम इलेक्ट्रॉन को आसानी से निकाला जा सकता है जो कि **चित्र 4.4** में दर्शाए गए क्षारीय धातुओं के निम्निष्ठ (minima) की पुष्टि करता है।

जब हम द्वितीय आवर्त में, लीथियम से निऑन की ओर बढ़ते हैं, तो क्रमिक इलेक्ट्रॉन एक ही मुख्य क्वाण्टम ऊर्जा स्तर के आर्बिटलों में भरते हैं तथा नाभिक पर आन्तरिक क्रोड इलेक्ट्रॉनों (inner core electrons) द्वारा डाले गए आवरण प्रभाव में इतनी वृद्धि नहीं होती है जो कि नाभिक तथा इलेक्ट्रॉन के बीच बढ़ती हुई आकर्षण को प्रतिकारित (compensate) कर सके। ऐसी परिस्थिति में बढ़ते हुई नाभिकीय आवेश द्वारा बाह्यतम इलेक्ट्रॉन पर डाला गया आकर्षण प्रभाव, आवरण प्रभाव की तुलना में अधिक हो जाता है। परिणामस्वरूप बाह्यतम इलेक्ट्रॉन अधिक दृढ़ता से बंध जाते हैं तथा आवर्त में आगे बढ़ने पर तत्त्वों के आयनन एन्थैल्पी के मानों में वृद्धि होती जाती है। (**चित्र 4.5 (a)** का अवलोकन करें)

वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर, बाह्यतम इलेक्ट्रॉन नाभिक से अधिक दूरी पर रहते हैं तथा नाभिक पर आन्तरिक इलेक्ट्रॉनों के कारण आवरण प्रभाव अधिक होता है। ऐसी दशा में वर्ग नीचे की ओर बढ़ने पर नाभिकीय आवेश की तुलना में आवरण प्रभाव कहीं अधिक महत्त्वपूर्ण हो जाता है। इसके कारण बाह्यतम इलेक्ट्रॉन को निकालने के लिए कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है। तथा वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर तत्त्वों के आयनन एन्थैल्पी का मान घटता जाता है। (**चित्र 4.5 (b)** का अवलोकन करें)

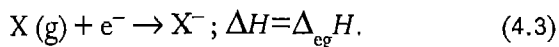
चित्र 4.5 (a) से स्पष्ट है कि बोरॉन (Z=5) के प्रथम आयनन एन्थैल्पी का मान बेरिलियम (Z=4) के प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मान से कम है, जब कि बोरॉन का नाभिकीय आवेश अधिक है। जब हम एक ही मुख्य क्वाण्टम ऊर्जा स्तर पर विचार करते हैं तो उस मुख्य क्वाण्टम का *s*-इलेक्ट्रॉन नाभिक की ओर उस मुख्य क्वाण्टम के *p*-इलेक्ट्रॉन की तुलना में अत्यधिक आकर्षित रहता है। बेरिलियम में बाह्यतम इलेक्ट्रॉन जो अलग किया जाएगा वह *s*-इलेक्ट्रॉन होगा जबकि बोरॉन में जो बाह्यतम इलेक्ट्रॉन अलग किया जाएगा वह *p*-इलेक्ट्रॉन होगा। उल्लेखनीय है कि *2s*-इलेक्ट्रॉन का नाभिक की ओर भेदन (penetration), *2p*-इलेक्ट्रॉन की तुलना में अधिक होता है। इस प्रकार, बोरान का *2p*-इलेक्ट्रॉन, बेरिलियम के *2s*-इलेक्ट्रॉन की तुलना में आन्तरिक क्रोड इलेक्ट्रॉनों द्वारा अधिक परिरक्षित (Shielded) है। अतः बेरिलियम के *2s*-इलेक्ट्रॉन की तुलना में बोरॉन के *2p*-इलेक्ट्रॉन को पृथक करना अधिक आसान हो जाता है। अतः बेरिलियम की तुलना में, बोरॉन के प्रथम आयनन एन्थैल्पी का मान कम होगा। दूसरी अनियमितता हमें ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन के प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मानों में देखने को मिलती है। आक्सीजन के लिए प्रथम आयनन एन्थैल्पी का मान, नाइट्रोजन के प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मान से कम है। इसका कारण यह है कि नाइट्रोजन में तीनों बाह्यतम *2p*-इलेक्ट्रॉन, विभिन्न *p*-आर्बिटलों

चित्र 4.4 : 1 से 60 तक परमाणु क्रमांकों वाले तत्त्वों के प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मानों में परिवर्तन।

चित्र 4.5 (a)

चित्र 4.5 (b)

चित्र 4.5 : (a) द्वितीय आवर्त के तत्त्वों के प्रथम आयनन एन्थैल्पी मान, उन तत्त्वों के परमाणु क्रमांक (function) का फलन (b) क्षारीय धातुओं के प्रथम आयनन एन्थैल्पी मान उनके परमाणु क्रमांक का फलन।

में वित्तरित हैं (हुण्ड नियमानुसार, $n=1s^2 2s^2 2px^1 2py^1 2pz^1$) जबकि ऑक्सीजन के चारों बाह्यतम $2p$-इलेक्ट्रॉनों में से दो $2p$-इलेक्ट्रॉनों की स्थिति एक ही $2p$-आर्बिटल में है $O:1s^2 2s^2 2px^2 2py^1 \times 2pz^1$) जिससे कि इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण बढ़ जाता है। परिणामस्वरूप, नाइट्रोजन के तीनों $2p$-इलेक्ट्रॉनों में से एक इलेक्ट्रॉन को पृथक करने की तुलना में आक्सीजन के चारों $2p$-इलेक्ट्रॉनों में से चौथे इलेक्ट्रॉन को अलग करना आसान हो जाता है।

4.6.2 इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी $(\Delta egH)^1$ (Electron Gain Enthelpy. $(\Delta egH)^1$

जब कोई उदासीन गैसीय परमाणु इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर ऋणायन (anion) में परिवर्तित होता है तो इस प्रक्रम में हुए एन्थैल्पी परिवर्तन को उस तत्त्व की **इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैलपी** कहते हैं। इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी इस तथ्य की माप कही जा सकती है कि किस सरलता से परमाणु इलेक्ट्रॉन को ग्रहण कर ऋणायन बना लेता है।

$$X(g) + e^- \rightarrow X^- ; \Delta H = \Delta_{eg}H. \quad (4.3)$$

परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की प्रक्रम, ऊष्माक्षेपी (exothermic) अथवा ऊष्माशोषी (endothermic) होगी, यह तत्त्व के स्वभाव पर निर्भर करता है। बहुत से तत्त्व, जब इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं, तो ऊर्जा निर्मुक्त होती है तथा इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी ऋणात्मक होगी उदाहरणार्थ 17वें वर्ग वाले तत्त्वों (हैलोजेन) के इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी का मान अत्यधिक ऋणात्मक होता है कारण कि मात्र एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके वे स्थाई उत्कृष्ट गैस इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त कर लेते हैं। दूसरी तरफ, उत्कृष्ट गैसों के इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी का मान अत्यधिक धनात्मक होता है, क्योंकि इलेक्ट्रॉन को उत्कृष्ट गैस के बाह्यतम मुख्य कोश से अगले मुख्य कोश में प्रवेश करना पड़ता है, जो कि बहुत ही अस्थाई इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा। उल्लेखनीय है कि उत्कृष्ट गैसों के पहले जो तत्त्व आवर्त सारणी में दाहिनी तरफ ऊपर की ओर स्थित हैं, उनके लिए इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी का मान अत्यधिक ऋणात्मक होता है। (O, F तथा Cl के इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी के मानों के लिए **सारणी 4.5** देखें)

आयनन एन्थैल्पी की तुलना में इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी परिवर्तन को सही ढंग से क्रमबद्ध रूप में नहीं कहा जा सकता है। सामान्य नियमानुसार, आवर्त सारणी के आवर्त में जब हम दाहिनी तरफ बढ़ते हैं तो बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी अधिक ऋणात्मक होती है। आवर्त सारणी में बायीं से दाहिनी ओर जाने पर प्रभावी नाभिकीय आवेश में वृद्धि होती है जिसके फलस्वरूप छोटे, परमाणु में इलेक्ट्रॉन प्रवेश कराना ज्यादा आसान होगा क्योंकि प्रवेश

सारणी 4.5 मुख्य वर्ग के कुछ तत्वों के इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी के मान ($kJ\ mol^{-1}$)

H	-73					He	+48
Li	-60	O	-141	F	-328	Ne	+116
Na	-53	S	-200	Cl	-349	Ar	+96
K	-48	Se	-195	Br	-325	Kr	+96
Rb	-47	Te	-190	I	-295	Xe	+77
Cs	-46	Po	-174	At	-270	Rn	+68

* बहुत सी पुस्तकों में रासायनिक प्रक्रम (4.3) में दर्शाए गए ऐन्थैल्पी परिवर्तन के ऋणात्मक मान को इलेक्ट्रॉन बन्धुता (ELECTRON AFFINITY(A_e) के रूप में परिभाषित किया गया है। परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने पर जब ऊर्जा निर्मुक्त होती है तो इलेक्ट्रॉन बन्धुता को धनात्मक दर्शाया गया है जो कि ऊष्मागति की परिपाटी के विपरीत है। यदि किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन डालने के लिए बाहर से ऊर्जा देनी पड़ती है। तो इलेक्ट्रॉन बन्धुता को ऋणात्मक दर्शाया गया है। इलेक्ट्रॉन बन्धुता को परम शून्य पर परिभाषित किया जाता है। अतः किसी अन्य ताप T पर इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी को परिभाषित करने के लिए सूत्र "$\Delta egH = -A_e - \frac{5}{2}RT$" के अनुसार अभिकारकों तथा उत्पादों की ऊष्मा धारिता को भी ध्यान में रखा जाता है।

कराया गया इलेक्ट्रॉन औसतन धनावेशित नाभिक के सन्निकट होगा। वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी का मान कम ऋणात्मक होता जाता है, कारण कि परमाणु आकार बढ़ता है तथा डाला गया इलेक्ट्रॉन नाभिक से दूर होगा। इसी प्रकार की प्रवृति सामान्तया आवर्त सारणी में देखने की मिलती है। यहां पर इस तथ्य का उल्लेख करना महत्त्वपूर्ण है कि ऑक्सीजन तथा फ्लोरीन के लिए इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी का मान क्रमशः उन्हीं के वर्गों में आगे वाले तत्त्वों से कम है। प्रश्न यह है कि 16वें तथा 17वें वर्ग के प्रथम सदस्यों (O तथा F) के ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी का मान क्यों कम है? इसका स्पष्टीकरण इस प्रकार है - जब आक्सीजन तथा फ्लोरीन परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन प्रवेश करते हैं तो ग्रहण किया गया इलेक्ट्रॉन निम्न क्वाण्टम संख्या वाले ऊर्जा स्तर ($n=2$) में प्रवेश करता है और इस प्रकार उसी क्वाण्टम ऊर्जा स्तर में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों द्वारा अधिक प्रतिकर्षित होता है। क्वाण्टम स्तर $n = 3$ (S या Cl) में प्रवेश कराया गया इलेक्ट्रॉन, त्रिविम (Space) में अधिक क्षेत्र घेरता है और इस प्रकार इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण बहुत कम हो जाता है।

उदाहरण 4.4

निम्न तत्त्वों में किसकी अधिकतम ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी तथा किसकी न्यूनतम इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी होगी?

P, S, Cl तथा F

अपने उत्तर को कारण सहित स्पष्ट कीजिए।

हल :

आवर्त में बाईं से दाहिनी ओर बढ़ने पर इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी अत्यधिक ऋणात्मक हो जाती है तथा वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर यह कम ऋणात्मक होती है। 3*p*-आर्बिटल जो कि साइज में बड़ा है, उसमें इलेक्ट्रॉन प्रवेश कराने की तुलना में, जब 2*p*-आर्बिटल में इलेक्ट्रॉन प्रवेश कराया जाता है तो इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण अधिक होता है। अतः सर्वाधिक ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी क्लोरीन की होगी तथा सबसे कम ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी फास्फोरस की होगी।

4.6.3 परमाणु एवं आयनिक त्रिज्जाएं (Atomic and Ionic Radii)

परमाणु के आकार का निर्धारण सही-सही नहीं किया जा सकता, कारण कि परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉन मेघ (electron cloud) की कोई स्पष्ट सीमा निर्धारित नहीं है। दूसरे शब्दों में प्रायोगिक विधि के आधार पर परमाणु के आकार का निर्धारण सम्भव नहीं है। अप्रत्यक्ष रूप से संयुक्त अवस्था में परमाणुओं के बीच की दूरी की जानकारी के आधार पर परमाणु आकार का निर्धारण किया जा सकता है। अप्रत्यक्ष विधि में एकल बन्ध (Single bond) द्वारा जुड़े हुए सहसंयोजक अणुओं (Covalent molemles) में उपस्थित दो अधात्विक परमाणुओं के नाभिक के बीच की दूरी ज्ञात कर ली जाती है तथा इस दूरी के आधार पर अधात्विक तत्त्व के **सहसंयोजक त्रिज्या** (Covalent radius) की गणना कर ली जाती है। उदाहरण के तौर पर, क्लोरीन अणु के लिए बन्ध दूरी (bond distance) का मान 198 पीकोमीटर (pm) निर्धारित किया गया है इस मान का आधा अर्थात 99 पीकोमीटर, क्लोरिन की परमाणु त्रिज्या होगी। धातुओं में, **धात्विक त्रिज्या** (Metallic radius) का मान, धात्विक क्रिस्टल में स्थित धातु आयनों के अंतरा नाभिकीय दूरी (Internuclear distance) का आधा होता है। कॉपर धातु में दो सलंग्न कॉपर परमाणुओं के बीच की दूरी 256 पीकोमीटर है। अतः कॉपर के लिए धात्विक त्रिज्या का मान 256 पीकोमीटर का आधा अर्थात् 128 पीकोमीटर होगा। प्रस्तुत पुस्तक में सहसंयोजी त्रिज्या तथा धात्विक त्रिज्या के लिए केवल परमाण्विय त्रिज्या (Atomic Radius) का प्रयोग किया गया है चाहे वह तत्त्व, धातु हो या अधातु। **(एकक 6 का भी अवलोकन करें)**

कुछ तत्त्वों के लिए परमाणु त्रिज्या का मान **सारणी 4.6** में दिया गया है। दो प्रकार की प्रवृतियां स्पष्ट रूप से देखने को मिलती हैं। आवर्त में दाहिनी ओर बढ़ने पर परमाणु आकार घटता है जैसा कि द्वितीय आवर्त के तत्त्वों के परमाणु आकार से स्पष्ट है, **चित्र 4.6 (a)**। इस प्रवृति का कारण यह है कि आवर्त में दाहिनी ओर बढ़ने पर बाह्य इलेक्ट्रॉन एक ही संयोजी कोश में स्थित है परन्तु उनके नाभिकीय आवेश में वृद्धि के फलस्वरूप, बाह्य इलेक्ट्रॉनो का आकर्षण नाभिक की ओर बढ़ता जाता है जिसके कारण परमाणु त्रिज्या की साइज घटती जाती है। द्वितीय आवर्त में बाईं से दाहिनी तरफ जाने पर परमाणुओं के आयनन एन्थैल्पी में वृद्धि होने का भी कारण यही है **(अनुभाग 4.6-1)**। आवर्त सारणी के वर्गों में परमाणु क्रमांक के बढ़ने के साथ, परमाणु त्रिज्याओं में नियमित रूप से वद्धि होती है जैसा कि क्षारीय धातुओं तथा हैलोजेन तत्त्वों के लिए चित्र **4.6 (b)** में दर्शाया गया है। वर्ग में जब हम नीचे की ओर बढ़ते हैं तो मुख्य क्वाण्टम संख्या (*n*)

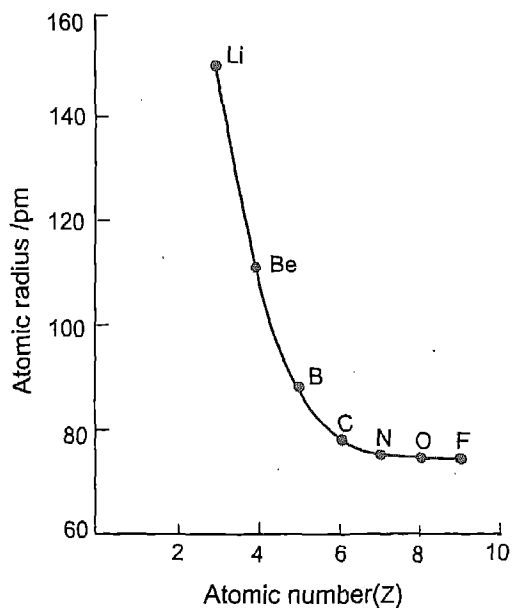
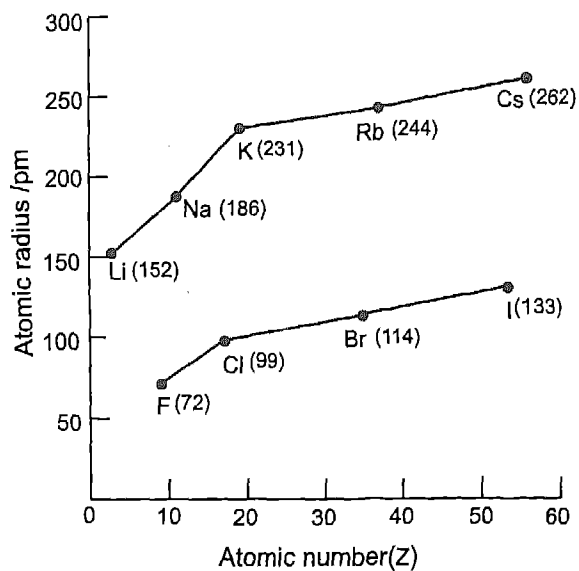
का मान बढ़ता जाता है तथा संयोजी इलेक्ट्रॉन (Valence electron) नाभिक से दूर होता जाता है। फलस्वरूप परमाणु का आकार बढ़ता जाता है जो परमाणु त्रिज्या के रूप में परिलक्षित होता है।

सारणी 4.6 (a) : वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर परमाणु त्रिज्या के मान

परमाणु	परमाणु त्रिज्या	परमाणु	परमाणु त्रिज्या
Li	152	Na	186
Be	111	Mg	160
B	88	Al	143
C	77	Si	117
N	70	P	110
O	74	S	104
F	72	Cl	99

सारणी 4.6 (b) : आवर्त में परमाणु त्रिज्या का मान

परमाणु	परमाणु त्रिज्या	परमाणु	परमाणु त्रिज्या
Li	152	F	72
Na	186	Cl	99
K	231	Br	114
Rb	244	I	133
Cs	262	At	140

परमाणु त्रिज्या के सम्बन्ध में जानकारी प्राप्त करने के पश्चात अब एक अन्य त्रिज्या **आयनिक त्रिज्या** का भी उल्लेख करना महत्त्वपूर्ण होगा। आयनिक त्रिज्या का निर्धारण आयनिक क्रिस्टल में स्थित धनायनों (cations) एवं ऋणायनों

चित्र 4.6 : (a) द्वितीय आवर्त में परमाणु क्रमांक के साथ तत्त्वों के परमाणु त्रिज्या में परिवर्तन।

चित्र 4.6 : (b) परमाणुओं क्रमांकों के साथ, क्षारीय धातुओं तथा हैलोजनों के परमाणु त्रिज्याओं में परिवर्तन।

(anions) के बीच की दूरी के निर्धारण के आधार पर किया जा सकता है। आयनिक क्रिस्टल के **अन्तरा आयनिक दूरी** (Interionic distance) के निर्धारण के आधार पर किस प्रकार आयनिक त्रिज्या की गणना की जाएगी, इसका उल्लेख करना तो यहां सम्भव नहीं है मात्र इस तथ्य की जानकारी प्राप्त करना आवश्यक है कि आयनिक त्रिज्याओं के मानों में उसी प्रकार की प्रवृति पाई जाती है जैसा कि हम परमाणु त्रिज्या के सम्बन्ध में देख चुके हैं। धनायन की त्रिज्या उसके जनक परमाणु (parent atom) की त्रिज्या से छोटी होती है कारण कि धनायन में, जनक परमाणु की तुलना में इलेक्टॉनो की संख्या कम होती है जब कि दोनों में नाभिकीय आवेश समान होता है। ऋणायन की साइज, उसके जनक परमाणु के साइज से बड़ी होती है कारण कि ऋणायन में एक या उससे अधिक अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के फलस्वरूप इलेक्ट्रॉनों के बीच प्रतिकर्षण बढ़ जाएगा तथा प्रभावी नाभिकीय आवेश प्रति इलेक्ट्रॉन कम हो जाएगा। उदाहरणस्वरूप, फ्लोराइड ऋणायन (F^-) की आयनिक त्रिज्या का मान 136 pm है जबकि इसके जनक परमाणु फ्लोरीन की परमाणु त्रिज्या का मान 72 pm है। दूसरी तरफ सोडियम के लिए परमाणु त्रिज्या का मान 186 pm है जबकि इसके संगत (Corresponding) धनायन अर्थात् सोडियम आयन (Na^+) के लिए आयनिक त्रिज्या का मान 95 pm है।

जब परमाणुओं तथा आयनों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान होती है तो ये समइलेक्ट्रॉनी स्पीशीज (Isoelectronic species) कहलाते हैं। समइलेक्ट्रानिक स्पीशीज के उदाहरण हैं, O^{2-}, F^- Na^+ तथा Mg^{2+} प्रत्येक स्पीशीज में इलेक्ट्रॉनों की संख्या 10 है। प्रत्येक स्पीशीज की अत्यधिक त्रिज्याएं भिन्न भिन्न होंगी। क्योंकि प्रत्येक का नाभिकीय आवेश भिन्न है। अधिक धनावेशित धनायन के आयनिक त्रिज्या का मान कम होगा कारण कि नाभिक तथा बाह्य इलेक्ट्रॉनों के बीच आकर्षण अधिक होगा। अधिक ऋणावेशित ऋणायन के आयनिक त्रिज्या का मान अधिक होगा क्योंकि इलेक्ट्रॉनों के बीच सम्पूर्ण प्रतिकर्षण का प्रभाव, नाभिकीय आवेश से अधिक हो जाएगा तथा आयन का आकार बढ़ जाएगा।

उदाहरण 4.5

निम्न स्पीशीज में किसका अधिकतम तथा किसका न्यूनतम आकार होगा?

Mg, Mg^{2+}, Al तथा Al^{3+}

हल :

उल्लेखनीय है कि, आवर्त में बाईं से दाहिनी ओर बढ़ने पर परमाणु त्रिज्या का मान घटता है। धनायन की साइज उसके जनक परमाणु की तुलना में छोटी होती है। समइलेक्ट्रॉन वाले आयनों में, अधिक नाभिकीय आवेश वाले आयन की त्रिज्या छोटी होती है।

अतः अधिकतम आकार वाला स्पीशीज Mg होगा तथा न्यूनतम साइज वाला स्पीशीज Al^{3+} होगा।

संयोजकता में आवर्तिता (Periodicity of Valence)

किसी तत्त्व की संयोजकता को उस तत्त्व के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर भी समझा जा सकता है। निरूपक तत्त्वों (Representative Elements) की संयोजकता, सामान्यता उस तत्त्व के बाह्यतम कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर होती है अथवा आठ की संख्या में से बाह्यतम इलेक्ट्रॉनों की संख्या को घटाकर जो संख्या प्राप्त होती है, वही उस तत्त्व की संयोजकता कहलाती है। तत्त्वों की संयोजकता में आवर्त प्रवृति (Periodic trend) को आक्साईड तथा हाइड्रॉक्साइड के लिए **सारणी 4.7** में दर्शाया गया है। बहुत से ऐसे भी तत्त्व हैं जो कि परिवर्ती संयोजकता (variable valency) प्रदर्शित करते हैं। परिवर्तित संयोजकता का दर्शाना संक्रमण तत्त्वों का एक विशेष अभिलक्षण है। परिवर्ती संयोजकता तथा तत्त्वों एवं उनके यौगिकों के रासायनिक गुणों में आवर्तिता के सम्बन्ध में और अधिक जानकारी इसी पुस्तक में आगे दी गई है।

उदाहरण 4.6

आवर्त सारणी का उपयोग करते हुए, निम्न युग्मों वाले तत्त्वों के संयोग से बने यौगिकों के अणु सूत्र की प्रागुक्ति (predict) कीजिए। (अ) सिलिकॉन एवं ब्रोमीन (ब) एल्युमिनियम तथा सल्फर

हल :

(अ) सिलिकॉन, आवर्त सारणी के 14वें वर्ग का तत्त्व है जिसकी संयोजकता 4 है। ब्रोमीन जो कि 17वें वर्ग (हैलोजेन परिवार) का सदस्य है, उसकी संयोजकता 1 है। अतः यौगिक का अणु-सूत्र होगा : $SiBr_4$

(ब) ऐलुमिनियम, आवर्त सारणी में 13वें वर्ग का तत्त्व है, जिसकी संयोजकता 3 है। सल्फर, 16वें वर्ग का तत्त्व है, जिसकी संयोजकता 2 है। अतः ऐलुमिनियम तथा सल्फर से बने यौगिक का अणु सूत्र Al_2S_3 होगा।

सारणी 4.7 : यौगिकों के सूत्रों द्वारा दर्शाई गई तत्वों की संयोजकता में आवर्त–प्रवृति

[illegible]	1	2	13	14	15	16	17
Formulae of hydrides	LiH NaH KH			CH_4 SiH_4 GeH_4 SnH_4	NH_3 PH_3 ASH_3 SbH_3	H_2O H_2S H_2Se H_2Te	HF HCl HBr HI
Formulae of oxides	Li_2O Na_2O K_2O	MgO CaO SrO BaO	B_2O_3 Al_2O_3 Ga_2O_3 In_2O_3	CO_2 SiO_2 GeO_2 SnO_2 PbO_2			

सारांश

मेन्डेलीफ आवर्त सारणी, द्रव्यमान पर आधारित है। आधुनिक आवर्त सारणी में तत्त्वों की व्यवस्था उनके बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के क्रम में की गई है जो कि इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के अनुसार है। एक ही उर्ध्वाधर स्तम्भ में स्थित तत्त्व समान रासायनिक गुण प्रदर्शित करते हैं तथा एक **वर्ग** या **परिवार** की रचना करते हैं। क्षैतिज पक्तियां, **आवर्त** कहलाती हैं। तत्त्वों के आवर्ती वर्गीकरण का आधार उनका इलेक्ट्रॉन विन्यास तथा आफ़बाऊ सिद्धान्त (Aufbau principle) हैं। आवर्त सारणी में विभिन्न आर्बिटलों की पूर्ति, इलेक्ट्रॉनों द्वारा जिस प्रकार से होती है, इसके आधार पर चार प्रकार के तत्त्वों की पहचान की गई है। ये तत्त्व हैं, *s*-ब्लॉक तत्त्व, *p*-ब्लॉक तत्त्व, *d*-ब्लॉक तत्त्व तथा *f*-ब्लॉक तत्त्व। आवर्त सारणी में **हाइड्रोजन** का स्थान 1*s* इलेक्ट्रानिक विन्यास के साथ अद्वितीय है। ज्ञात तत्त्वों में 75 प्रतिशत से अधिक संख्या **धातुओं** की है। **अधातुओं** की संख्या लगभग 20 है जो कि आवर्त सारणी में दाहिनी तरफ शीर्ष पर स्थित हैं। तत्त्व जो कि धातुओं तथा अधातुओं के सीमावर्ती हैं, **अर्ध-धातुएं** (Semimetals) अथवा **उपधातुएं** (Metalloids) कहलाते हैं। अर्ध-धातुओं के उदाहरण हैं – Si, Ge, As, आदि। वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर तत्त्वों के धात्विक गुणों में वृद्धि होती है। तत्त्वों के अधात्विक गुणों में वृद्धि आवर्त में बाएं से दाहिनी ओर जाने पर होती है। बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों में **आवर्तिता** पाई जाती है। आवर्तिता की प्रवृति, **आयनन एन्थैल्पी, इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी, परमाणु साइज** तथा तत्त्वों के **संयोजकता** में पाई जाती है। $X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-(g)$, रासायनिक प्रक्रम में एन्थैल्पी परिवर्तन, तत्त्व (X) की **प्रथम आयनन एन्थैल्पी** होती है। आयनन एन्थैल्पी सामान्यता, आवर्त में बढ़ती जाती है तथा वर्ग में घटती जाती है। जब कोई उदासीन गैसीय परमाणु, इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर ऋणायन में परिवर्तित होता है, तो इस प्रक्रम में हुए एन्थैल्पी परिवर्तन को तत्त्व का **इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी** (Electron gain enthalpy) कहते हैं : $X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$

सामान्यतया आवर्त में दाहिनी ओर बढ़ने पर इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी का मान अधिक ऋणात्मक होता है तथा वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर मान कम ऋणात्मक होता है। सहसंयोजक अणुओं में दो परमाणुओं के नाभिक की बीच की दूरी पर आधा, **मान परमाणु त्रिज्या** या **सहसंयोजक त्रिज्या** कहलाता है। इसी प्रकार, धातुओं के **धात्विक त्रिज्या** का मान, धात्विक क्रिस्टल में स्थित धातु आयनों के अंतरानाभिकीय दूरी का आधा होता है। आवर्त में बाईं से दाहिनी ओर बढ़ने पर परमाणु त्रिज्या का मान घटता है। वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर, परमाणु त्रिज्या के मानो में वृद्धि होती है। किसी तत्त्व की **संयोजकता**, उस तत्त्व द्वारा स्थाई हाइड्रॉइड के बनने में प्रयुक्त आवश्यक हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या के बराबर परिभाषित की जा सकती है अथवा किसी तत्त्व की संयोजकता उस तत्त्व द्वारा बनाए गए किसी स्थाई यौगिक में प्रयुक्त आक्सीजन परमाणुओं की संख्या की दुगुनी होती है। तत्त्वों की **संयोजकता** में आवर्तिता पाई जाती है। निरूपक तत्त्वों की संयोजकता सामान्यतया उस तत्त्व के बाह्यतम कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों के संख्या के बराबर होती है अथवा आठ की संख्या में से बाह्यतम इलेक्ट्रॉनों की संख्या को घटाकर जो संख्या प्राप्त होती है, वही भी उस तत्त्व की संयोजकता होती है।

अभ्यास

4.1 मेन्डेलीव ने किस महत्त्वपूर्ण गुण-धर्म को अपने आवर्त सारणी में तत्त्वों के वर्गीकरण का आधार बनाया?

4.2 "आधुनिक आवर्त नियम" का उल्लेख कीजिए।

4.3 "आयनन एन्थैल्पी" तथा "इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी" पदों की व्याख्या कीजिए।

4.4 निम्नलिखित युग्मों में किस तत्त्व की प्रथम आयनन एन्थैल्पी अधिक होगी, इसकी **प्रागुक्ति** कीजिए। कारण भी स्पष्ट कीजिए।
(अ) B एवं C (ब) N एवं O (स) F एवं Ne

4.5 Li, K, Ca, S तथा Kr में किस तत्त्व की न्यूनतम प्रथम आयनन एन्थैल्पी एवं किसकी अधिकतम प्रथम आयनन एन्थैल्पी होगी?

4.6 तृतीय आवर्त में सोडियम से आर्गन तक के तत्त्वों में से उन तत्त्वों का चयन कीजिए।
(i) जिसकी अधिकतम प्रथम आयनन एन्थैलपी हो। (ii) जिसकी अधिकतम परमाणु त्रिज्या हो।
(iii) जो अत्यधिक क्रियाशील अधातु हो। (iv) जो अत्यधिक क्रियाशील धातु हो।

4.7 निम्नलिखित तत्त्वों युग्मों में, किसकी प्रथम आयनन एन्थैल्पी का मान कम होगा। कारण स्पष्ट कीजिए।
(i) Cl अथवा F (ii) Cl अथवा S (iii) K अथवा Ar (iv) Kr अथवा Xe

4.8 आवर्त सारणी के किसी आवर्त में बाईं से दाहिनी ओर बढ़ने पर प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मानों में वृद्धि होने का क्या कारण है?

4.9 "आवर्त सारणी के किसी वर्ग में ऊपर से नीचे की ओर बढ़ने पर आयनन एन्थैल्पी के मानों में कमी होती है।" व्याख्या कीजिए।

4.10 निम्नलिखित तत्त्व-युग्मों में किस तत्त्व हेतु ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी का मान अधिक होगा?
(i) N अथवा O (ii) F अथवा Cl, कारण स्पष्ट कीजिए।

4.11 निम्नलिखित परमाणुओं व आयनों में से प्रत्येक के लिए समइलेक्ट्रॉन स्पीशीज का नाम बताइए।
(i) Ne (ii) Cl^- (iii) Ca^{2+} (iv) Rb

4.12 किसी वर्ग तथा आवर्त में परमाणुओं के आकार में किस प्रकार से परिवर्तन होता है? परिवर्तन का कारण स्पष्ट कीजिए।

4.13 निम्नलिखित युग्मों में किस स्पीशीज का आकार बड़ा होगा? स्पष्ट कीजिए।
(i) K अथवा K^+ (ii) Br अथवा Br^- (iii) O^{2-} अथवा F^- (iv) Li^+ अथवा Na^+ (v) P अथवा As
(vi) Na^+ अथवा Mg^{2+}

4.14 नीचे दिए गए आयनों को उनके बढ़ते हुए आकार के क्रम में व्यवस्थित कीजिए।
Be^{2+}, Cl^-, S^{2-}, Na^+, Mg^{2+}, Br^-

4.15 मैग्नीशियम के लिए प्रथम आयनन एन्थैल्पी का मान सोडियम के प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मान से अधिक होता है, जबकि सोडियम के द्वितीय आयनन एन्थैल्पी का मान मैग्नीशियम के द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के मान की तुलना में कहीं अधिक है। व्याख्या कीजिए।

4.16 नीचे दिए गए समुच्चयों (Sets) के प्रत्येक समुच्चय में उस परमाणु का चयन कीजिए जिसकी आयनन एन्थैल्पी का मान अधिकतम हो। अपने उत्तर के कारण का भी उल्लेख कीजिए।
(a) F, O, N (b) Mg, P, Ar, (c) B, Al, Ga

4.17 उचित कारण का उल्लेख करते हुए, प्रत्येक समुच्चय में उस स्पीशीज का चयन कीजिए जिसकी त्रिज्या सबसे कम है।

(अ) O, O^- एवं O2$^-$ (ब) K^+, Sr^{2+} एवं Ar (स) Si, P, एवं Cl

4.18 लैन्थेन्वायड्स तथा ऐक्टीन्वायड्स को आवर्त सारणी के मुख्य अंग के बाहर नीचे की ओर पंक्तियों (rows) में रखा गया है। इस प्रकार की व्यवस्था का कारण बताइए।

4.19 *s*, *p*, *d* तथा *f*-ब्लाकों के तत्त्वों के अभिलक्षणों का उल्लेख कीजिए।

4.20 निम्नलिखित तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए धात्विक लक्षणों के क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

B, Al, Mg एवं K

4.21 निम्नलिखित तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए अधात्विक लक्षणों के क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

B, C, Si, N एवं F

4.22 आवर्त सारणी में उस तत्त्व की स्थिति की प्रागुक्ति कीजिए जिसके लिए $n = 4$ हो तथा वह सामान्य रासायनिक विन्यास $(n–1)\, d^1 ns^2$ की पुष्टि करता हो।

4.23 A, B, C, D तथा E तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास नीचे दिए गए है।

A : $1s^2 2s^2 2p^1$ B : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

C : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ D : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

E : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

इन तत्त्वों में कौन से तत्त्व आवर्त सारणी के एक ही वर्ग से संबद्ध होंगे।

4.24 I, II, III तथा IV तत्त्वों के प्रथम आयनन एन्थैल्पी (IE_1) तथा द्वितीय आयनन एन्थैल्पी (IE_2) के मान नीचे दिए गए हैं।

तत्त्व	IE_1 (kJ प्रतिमोल)	IE_2 (kJ प्रतिमोल)
I	2372	5251
II	520	7300
III	900	1760
IV	1680	3380

इन तत्त्वों में से कौन सा तत्त्व,

(अ) एक क्रियाशील धातु होगा।

(ब) एक क्रियाशील अधातु होगा।

(स) एक उत्कृष्ट गैस होगी।

(द) एक धातु जो कि एक स्थाई दि-अंगी हेलाइड (binary halide, AX_2) बनाती हो। जहां, X एक हैलोजेन है।

4.25 तीन तत्त्वों I, II, तथा III के प्रथम एवं द्वितीय आयनन एन्थैल्पी (IE_1 तथा IE_2) के मान नीचे दिए गए हैं :

तत्त्व	I	II	III
IE_1 (kJ प्रतिमोल)	403	549	1142
IE_2 (kJ प्रतिमोल)	2640	1060	2080

इस तत्त्व की पहचान कीजिए जो कि,

(अ) एक अधातु हो। (ब) एक क्षारीय धातु हो। (स) एक क्षारीय मृदा धातु हो।

4.26 परमाणु क्रमांक 119 वाले तत्त्व की खोज नहीं हुई है। इस तत्त्व का IUPAC नाम तथा प्रतीक (Symbol) क्या होगा? आवर्त सारणी की सहायता से इस तत्त्व का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तथा इसके सर्वाधिक स्थाई क्लोराइड एवं आक्साइड के सूत्रों की प्रागुक्ति कीजिए।

4.27 निम्नलिखित तत्त्व-युग्मों द्वारा बने स्थाई द्वि-अंगी यौगिकों (binary compounds) के सूत्रों की प्रागुक्ति कीजिए।

(अ) सिलिकॉन एवं ऑक्सीजन।
(ब) ऐलूमिनियम एवं ब्रोमीन।
(स) कैल्शियम एवं आयोडीन।
(द) तत्त्व 114 एवं फ्लोरीन।
(ई) तत्त्व 120 एवं आक्सीजन।

4.28 B, Al, C तथा Si में से किस तत्त्व के लिए

(अ) अधिकतम प्रथम आयनन एन्थैल्पी होगी।
(ब) अधिकतम ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी होगी।
(स) अधिकतम परमाणु त्रिज्या होगी।
(द) अधिकतम धात्त्विक लक्षण होगा।

4.29 N, P, O तथा S तत्त्वों को निम्न गुणों के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

(अ) प्रथम आयनन एन्थैल्पी।
(ब) ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी।
(स) धात्विक अभिलक्षण।

4.30 Na, Mg, Si तथा P तत्त्वों में किन दो तत्त्वों के प्रथम आयनन एन्थैल्पी तथा द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के बीच सर्वाधिक अन्तर होगा। अपने उत्तर का कारण भी स्पष्ट कीजिए।

एकक 5

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम तथा रासायनिक ऊर्जा विज्ञान

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात्, आप

- निकाय, परिवेश (surrounding), कार्य तथा ऊर्जा की व्याख्या कर सकेंगे।
- बंद, वियुक्त एवं खुला निकाय में अंतर कर सकेंगे।
- ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को व्यक्त कर सकेंगे एवं इसका गणितीय रूप लिख सकेंगे।
- रासायनिक अभिक्रियाओं में ऊर्जा परिवर्तन की प्रकृति को पहचान सकेंगे।
- स्थिर आयतन पर अवशोषित ऊष्मा का आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन (ΔU) के साथ तथा स्थिर दाब पर अवशोषित ऊष्मा का एंथैल्पी परिवर्तन (ΔH) के साथ का संबंध स्थापित कर सकेंगे।
- आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन (ΔU) एवं एंथैल्पी परिवर्तन (ΔH) के मापन की विधि सीख सकेंगे।
- एंथैल्पी परिवर्तन के लिए मानक अवस्था को परिभाषित कर सकेंगे।
- प्रावस्था रूपांतरण के लिए एंथैल्पी परिवर्तन का आकलन कर सकेंगे।
- हेस के स्थिर-ऊष्मा संकलन नियम को व्यक्त कर सकेंगे और उसका अनुप्रयोग कर सकेंगे।
- एंथैल्पी परिवर्तन की सहायता से आबंध एंथैल्पी एवं इसके विपरीत की गणना कर सकेंगे।
- ऊर्जा के विभिन्न स्रोतों एवं दैनिक जीवन में इनके महत्व को व्यक्त कर सकेंगे।

"उष्ण एवं शीत प्रकृति के दो हाथ हैं जिनकी सहायता से वह सानंद कार्य करती है" ......

हम अपनी ऊर्जा संबंधी आवश्यकताओं की पूर्ति जीवाश्मी ईंधनों को जलाकर करते रहे हैं और आजकल नाभिक अभिक्रियाओं से भी करते हैं। इन अभिक्रियाओं द्वारा उत्पन्न ऊष्मा को यांत्रिक ऊर्जा में बदला जा सकता है जिससे किसी मशीन या वाहन (Vehicle) को चलाया जाता है, ऊष्मा का कार्य में रूपांतरण जिन युक्तियों द्वारा किया जाता है उन्हें 'इंजन' कहते हैं। ये इंजन ईंधन में संचित ऊर्जा का उपयोग यांत्रिक कार्य परिचालन आदि (जैसे विद्युत जनित्र, आटोमोबाइल या जहाज चलाने) में करते हैं।

ऊष्मागतिकी, ऊर्जा के अनेक रूपों एवं उनके आपस में परिवर्तन को समाहित करती है। ऊष्मागतिकी का क्षेत्र बहुत व्यापक है। रासायनिक अभिक्रियाएं संचित ऊर्जा को ऊष्मा, कार्य या दोनों में ही उपलब्ध कराती हैं। ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम इन मामलों (ऊष्मा तथा कार्य) में संबंध स्थापित करता है। ऊष्मा का कितना भाग "उपयोगी कार्य" में परिवर्तित किया जा सकता है, इसका निर्धारण ऊष्मागतिकी के दूसरे नियम द्वारा होता है। ऊष्मागतिकी के दो अन्य नियम हैं: 'तृतीय नियम' तथा 'शून्य नियम'। इस एकक में हम शून्य नियम एवं प्रथम नियम की चर्चा करेंगे। बारहवीं कक्षा में आप द्वितीय एवं तृतीय नियम के बारे में पढ़ेंगे। ऊष्मागतिकी का महत्व इस तथ्य में निहित है कि यह द्रव्य के स्थूल गुणधर्म विशेषकर ऊष्मीय गुण, का कारण प्रस्तुत करता है जो परमाणुओं एवं अणुओं से बने इस द्रव्यमय विश्व के संबंध में हमारी सूक्ष्म धारणाओं के अनुरूप है। लगभग सभी रासायनिक अभिक्रियाओं में या तो ऊष्मा का अवशोषण होता है या ऊष्मा निर्मुक्त होती है। इन रासायनिक अभिक्रियाओं से संबंधित ऊर्जा परिवर्तन का मात्रात्मक ज्ञान होना महत्वपूर्ण है। इसका अध्ययन रासायनिक ऊर्जा विज्ञान (chemical energetics) के अंतर्गत किया जाता है। इसके पहले कि हम **ऊष्मागतिकी** के प्रथम नियम तथा रासायनिक ऊर्जा विज्ञान का अध्ययन करें, आइए, ताप की अवधारणा को समझने का प्रयास करें तथा शून्य नियम के कथन एवं इसके निहितार्थ पर चर्चा

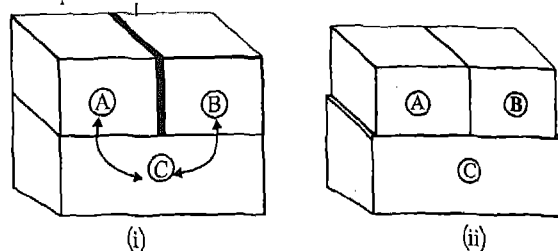
करें और तब ऊष्मागतिकी के अध्ययन में आवश्यक पदों को परिभाषित करें।

5.1 ऊष्मागतिकी की कुछ मूल अवधारणाएं

5.1.1 ताप का ऊष्मागतिकीय स्केल

हम अपने दैनिक जीवन में ऐसी बहुत सी वस्तुओं के संपर्क में आते हैं जो हमारे भौतिक संवेदो के अनुसार कम या अधिक गर्म होती हैं। ऊष्मता या शीतलता के इस अस्पष्ट विचार को अच्छी तरह से समझने के लिए हमें ताप के एक ऐसे मान्य स्केल (Scale) को परिभाषित करना होगा जिसके सापेक्ष ऊष्मता के सभी मापन किए जा सकें। उदाहरण के लिए, सेल्सियस स्केल में जल के हिमांक (0^0C) तथा क्वथनांक (100^0C) को संदर्भ बिंदु मानकर इन बिंदुओं के अंतराल को 100 बराबर हिस्सों अर्थात् डिग्री में बांटा गया है। **नाप-तौल की अंतर्राष्ट्रीय समिति** (International Committee on Weights and Measures) द्वारा सन् 1954 में केल्विन स्केल को विश्वव्यापी मान्यता दी गई। यह ताप के परम शून्य तथा जल के त्रिक बिंदु[1] (Triple point) पर आधारित है जिसका दाब तथा ताप (4.58 torr तथा 0.01^0C) निश्चित होता है। तथा उस पर बर्फ, जल और जलवाष्प सभी साम्यावस्था में सहअस्तित्त्व में होते हैं। SI पद्धति में ताप की इकाई केल्विन (K) है। एक केल्विन का मान, जल के त्रिक बिंदु ताप (273.16 K) का $\frac{1}{273.16}$ वां भाग होता है। इस स्केल को ताप का ऊष्मागतिकी स्केल कहते हैं। यह एक निरपेक्ष स्केल है (जिसमें शून्य बिंदु निम्नतम संभव ताप होता है) जबकि सेल्सियस स्केल एक सापेक्ष स्केल है जिसका शून्य बिंदु इसके अन्वेषक द्वारा स्वेच्छा से निश्चित किया गया है। सभी ऊष्मागतिकीय गणनाओं एवं इस पुस्तक की अन्य इकाइयों की सभी गणनाओं में हम ताप के केल्विन स्केल का ही प्रयोग करेंगे।

5.1.2 ऊष्मागतिकी का शून्य नियम (Zeroth Law of Thermodynamics)

जब भिन्न ताप वाली दो वस्तुओं को तापीय संपर्क में लाया जाता है तो वे आपस में ऊष्मा का विनिमय तब तक करती रहती हैं जब तक कि वे तापीय साम्यावस्था (Thermal Equilibrium) में न पहुंच जाएं तथा इसके बाद उनमें ऊष्मा का विनिमय नहीं होता है। उस समय, इन दोनों वस्तुओं का ताप एक समान हो जाता है। यदि इनमें से कहीं एक वस्तु तापमापी हो तो तापमापी में पठनांक (reading) स्थिर हो जाना चाहिए तथा अंशांकन चिह्न (Calibration mark) वस्तु के ताप को बताएगा। ये संकल्पनाएं "ताप का नियम" या **"तापीय साम्य का नियम"** कहलाती हैं जिन्हें **ऊष्मागतिकी का शून्य नियम** (zeroth law of thermodynamics) भी कहा जाता है।

चित्र 5.1 ऊष्मागतिकी का शून्य नियम (i) यदि A तथा B, C के साथ तापीय साम्यावस्था में हों तो (ii) वे आपस में भी तापीय साम्यावस्था में होंगे।

ऊष्मागतिकी का शून्य नियम निम्नानुसार व्यक्त किया जा सकता है :

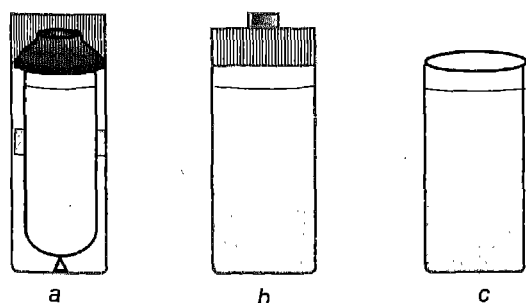
- विभिन्न ताप वाली दो वस्तुएं एक-दूसरे के साथ संपर्क में आने पर समान ताप पर पहुंचने का प्रयास करती हैं।
- यदि कोई दो वस्तुएं किसी तीसरी वस्तु के साथ ऊष्मीय साम्यावस्था में हों तो वे दोनों वस्तुएं आपस में भी ऊष्मीय साम्यावस्था में होंगी।

5.1.3 निकाय (System)

'निकाय' शब्द ऊष्मागतिकी में बहुतायत में प्रयोग में लाया जाता है। अध्ययन के लिए चुने गए किसी भी वास्तविक क्षेत्र को "ऊष्मागतिकी निकाय" कहते हैं। वह प्रत्येक वस्तु जो निकाय का भाग नहीं है परन्तु निकाय से क्रिया कर सकती है, परिवेश कहलाती है। उदारहणार्थ, यदि हम दो पदार्थ A तथा B के बीच अभिक्रिया का अध्ययन करें तो A एवं B का अभिक्रिया मिश्रण निकाय कहलाता है। अन्य सभी (जैसे कि बीकर जिसमें मिश्रण रखा है, कमरा जिसमें बीकर रखा है आदि) परिवेश के भाग हैं। कोई भी निकाय तथा उसका परिवेश परिसीमाओं (boundaries) (वास्तविक या काल्पनिक) द्वारा एक दूसरे से पृथक रहते हैं। इन परिसीमाओं द्वारा पदार्थ तथा ऊर्जा का विनियम हो सकता है, परिवेश, द्रव्य तथा ऊर्जा के स्थानांतरण द्वारा निकाय को प्रभावित कर सकता हैं।

---

1 वह ताप जिस पर बर्फ, द्रव जल एवं जलवाष्प तीनों ही निकायों का सहअस्तित्व होता है तथा वे साम्यावस्था में होते हैं।

जब कोई निकाय अपने परिवेश के साथ द्रव्य एवं ऊर्जा का विनियम नहीं कर सकता है तो उसे वियुक्त (isolated) निकाय कहते हैं। कोई भी निकाय पूर्ण रूप से वियुक्त नहीं होता हैं किंतु एक ऐसा निकाय जो अच्छी तरह से ऊष्मारोधी हो (अर्थात् जो ऊष्मा का विनियम न होने दे) तथा इस प्रकार से बंद (seal) किया गया हों कि उससे द्रव्य का भी विनिमय न होने पाए, एक वियुक्त निकाय माना जा सकता है। एक ढक्कनबंद थर्मस-फ्लास्क में रखी हुई 'काफी' को वियुक्त निकाय का उदारहण माना जा सकता है (चित्र 5.2A का क)। ढक्कन जलवाष्प को बाहर जाने से रोकता है जबकि थर्मस-फ्लास्क की निर्वात वाली बनावट ऊष्मा को परिवेश में जाने से रोकती है। बंद निकाय वह है जो ऊर्जा (ऊष्मा अथवा कार्य) का विनिमय तो कर सकता है किंतु द्रव्य का नहीं। स्टील के एक बंद फ्लास्क में रखी गई कॉफी (Coffee) बंद निकाय का उदाहरण है क्योंकि फ्लास्क की स्टील की दीवारों के द्वारा ऊर्जा की प्राप्ति एवं ह्रास तो संभव है किंतु पदार्थ का नहीं। (चित्र 2A का ख)। खुला निकाय (Open system) वह है जो अपने परिवेश के साथ द्रव्य तथा ऊर्जा का विनिमय कर सकता है। कॉफी से भरा एक कप एक खुला निकाय है (चित्र 2A का ग)। इसमें निकाय का परिवेश की ऊष्मा या जलवाष्प (द्रव्य) के साथ स्थानांतरण हो सकता है। सभी सजीव निकाय खुले निकाय होते हैं। क्योंकि वे लगातार परिवेश के साथ द्रव्य एवं ऊर्जा का विनिमय करते रहते है। चित्र 5.2B में विभिन्न प्रकार के निकायों के लक्षणों को दर्शाया गया है।

चित्र 5.2 A (a) वियुक्त (b) बंद, एवं (c) खुला निकाय के उदाहरण

5.1.4 स्थूल निकाय (Macroscopic System) की अवस्था

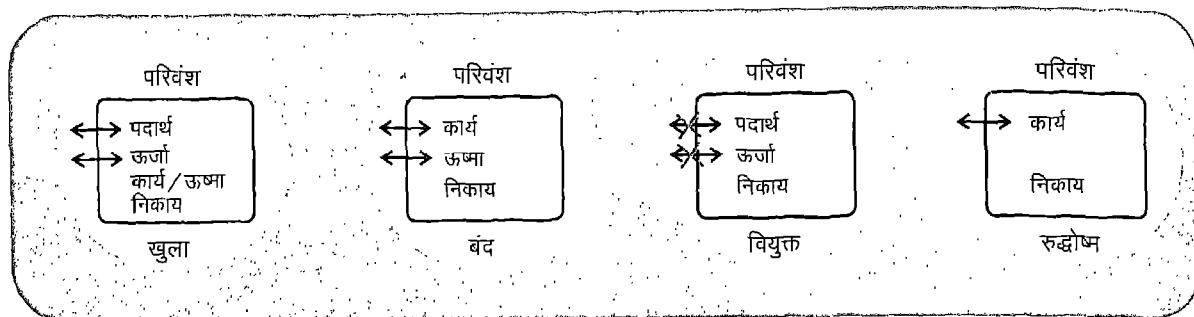
किसी ऊष्मागतिकीय निकाय की अवस्था[2] का वर्णन उसके मापनयोग्य या स्थूल गुणधर्मों द्वारा किया जाता है। हम किसी गैस की अवस्था का वर्णन उसके दाब (p), आयतन (V), ताप (T), मात्रा (n), आदि को बताकर कर सकते हैं। p, V, T जैसे चरों (Variables) को 'अवस्था चर' (State variable) या 'अवस्था फलन' (State function) कहते हैं क्योंकि इनके मान निकाय की केवल अवस्था पर निर्भर करते हैं तथा इस बात पर निर्भर नहीं करते हैं कि यह अवस्था कैसे प्राप्त हुई। किसी निकाय की अवस्था पूर्ण रूप से परिभाषित करने के लिए यह आवश्यक नहीं है कि इस निकाय के सभी गुणधर्मों का वर्णन किया जाए क्योंकि केवल सीमित संख्या में ही गुणधर्मों को स्वतंत्र रूप से परिवर्तित किया जा सकता है। यह संख्या उस निकाय की प्रकृति पर निर्भर करती है। एक बार इन न्यूनतम स्थूल गुणधर्मो का निर्धारण हो जाने पर अन्य का मान स्वयमेव ही निश्चित हो जाता है। अवस्था फलन बहुत उपयोगी होते हैं क्योंकि इनके मानों में परिवर्तन उस निकाय की प्रारंभिक एवं अंतिम अवस्थाओं पर ही निर्भर करता है न कि इस बात पर कि परिवर्तन किस प्रकार किया गया है। किसी निकाय को ऊष्मागतिकीय साम्यावस्था[3] में तब माना जाता है जब उसके स्थूल गुणधर्मो में समय के साथ परिवर्तन नहीं होता है। साम्यावस्था पर उपस्थित किसी निकाय की प्रारंभिक अवस्था (initial state) का अर्थ निकाय की उस अवस्था से है जब उसकी परिवेश से किसी भी प्रकार की पारस्परिक क्रिया प्रारंभ ही न हुई हो। अंतिम अवस्था (Final state) में निकाय परिवेश से पारस्परिक क्रिया करके साम्यावस्था प्राप्त करता है। परिवेश से पारस्परिक क्रिया का अर्थ द्रव्य या ऊर्जा या दोनों का स्थानांतरण होता है।

5.1.5 ऊष्मागतिकीय प्रक्रम

जब एक ऊष्मागतिकीय निकाय की अवस्था में परिवर्तन होता है तो हम कहते हैं कि निकाय किसी **प्रक्रम** (process) से गुजरा है। इस प्रक्रम में निकाय तथा परिवेश के बीच द्रव्य एवं ऊर्जा का विनिमय हो सकता है। इस प्रकार,

---

2 यहां 'अवस्था' एवं 'प्रावस्था' के बीच भ्रमित नहीं होना चाहिए।

3 हम यहां केवल ऊष्मागतिकीय साम्यावस्था का अध्ययन करेंगे। ऊष्मागतिकीय के नियम तभी लागू होते हैं जब कोई निकाय या तो साम्यावस्था में होता है अथवा एक साम्य अवस्था से दूसरी साम्य अवस्था में पहुंच जाता है। साम्यावस्था पर किसी निकाय के दाब, ताप एवं सांद्रण जैसे स्थूल गुणधर्म समय के साथ परिवर्तित नहीं होते हैं। रासायनिक साम्य में, जिसका अध्ययन तुम इकाई-7 में करोगे, क्रियाकारकों एवं क्रियाफलों का सांद्रण भी समय के साथ परिवर्तित नहीं होता है।

चित्र 5.2 (B) विभिन्न प्रकार के निकायों के लक्षण

'प्रक्रम' वह है जिसमें निकाय की कम से कम एक अवस्था चर में परिवर्तन होता है। एक प्रक्रम का पथ उन अनेक ऊष्मागतिकीय अवस्थाओं से मिलकर बना होता है जिससे होकर निकाय अपनी प्रारंभिक अवस्था से अंतिम अवस्था तक पहुंचता है। एक समान प्रारंभिक अवस्था से शुरू होकर किंतु विभिन्न पथों से होते हुए समान अंतिम अवस्था पर पहुंचने वाले प्रक्रम एक दूसरे से भिन्न होते हैं। कुछ प्रक्रम ऐसे भी होते जिनमें कोई एक विशेष अवस्था-चर (निकाय के ऊष्मागतिकीय गुणधर्म) परिवर्तित नहीं होता है। ऐसे प्रक्रमों को कुछ विशेष नामों से पहचाना जाता है।

ऐसा प्रक्रम जिसमें परिवर्तन के समय निकाय का ताप स्थिर होता है **समतापीय प्रक्रम** (isothermal process) कहलाता है। ऐसा प्रक्रम जिसमें निकाय तथा परिवेश के बीच ऊष्मा का विनिमय नहीं होता है, **रुद्धोष्म प्रक्रम** (adiabatic process) कहलाता है। चित्र 5.2 (B)। एक रुद्धोष्म प्रक्रम में निकाय का ताप घट या बढ़ सकता है। जो निकाय इस प्रकार के प्रक्रमों से गुजरते हैं वे अपने परिवेश के साथ तापरोधी (thermally insulated) होते हैं। एक बहुत महत्वपूर्ण प्रक्रम, जिसमें परिवर्तन इतने धीरे-धीरे होता है कि निकाय एवं परिवेश के बीच सदैव साम्यावस्था[4] लगभग बनी रहती है, **उत्क्रमणीय प्रक्रम** (reversible process) कहलाता है। इस प्रकार की अवस्था को अर्द्ध-साम्यावस्था (quasi-equilibrium state) कहते हैं। उत्क्रमणीय प्रक्रमों को छोड़कर अन्य सभी प्रक्रम अनुत्क्रमणीय (irreversible) प्रक्रम होते हैं। कुछ प्रक्रम ऐसे भी होते हैं जिनमें p या V स्थिर होते हैं तथा इन्हें क्रमशः **समदाबी** एवं (isobaric) **समआयतनिक** (isochoric) कहते हैं।

5.2 ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम (First Law of Thermodynamics)

ऊर्जा संरक्षण के नियम को ही ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम कहते हैं। इसे कई प्रकार से व्यक्त किया जा सकता है किंतु निम्नलिखित कथन हमारे लिए उपयोगी हैं।

(i) ऊर्जा न तो नष्ट की जा सकती है और न ही इसका सृजन किया जा सकता है यद्यपि इसका एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तन किया जा सकता है।

(ii) ब्रह्माण्ड (Universe) की कुल ऊर्जा स्थिर है।

(iii) परिवेश से वियुक्त निकाय (isolated system)की ऊर्जा स्थिर होती है।

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम से रासायनिक अभिक्रियाओं में ऊर्जा परिवर्तन के संबंध में उपयोगी सूचना प्राप्त होती है। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के गणितीय रूप की व्युत्पत्ति से पूर्व आंतरिक ऊर्जा के विषय में जानना तथा वह आंतरिक ऊर्जा एवं कार्य तथा ऊष्मा परिवर्तनों से किस प्रकार प्रभावित होती है, जानना उपयुक्त होगा।

5.2.1 ऊष्मा, कार्य तथा आंतरिक ऊर्जा

ऊष्मा ऊर्जा का ही एक रूप है। यद्यपि इन दोनों का **मात्रक जूल** (Joule) है किंतु ये समानार्थी (synonymous) नहीं हैं। ऊष्मा का एक निकाय से दूसरे निकाय में प्रवाह उनके ताप में अंतर के कारण होता है तथा यह मूलतः ऊर्जा का ही प्रवाह है। किसी निकाय एवं उसके परिवेश के बीच ऊर्जा का विनिमय ऊष्मा के स्थानांतरण द्वारा ही होता है। उदाहरणार्थ, यदि हम गर्म (65°C पर) पानी से भरे एक बीकर को खुले में रखें तो कुछ ही मिनटों में वह ठंडा हो जाएगा तथा परिवेश

4 साम्यावस्था को प्राप्त किसी निकाय में परिवर्तन के लिए निकाय को छेड़ना (disturb) पड़ता है। किंतु यह छेड़छाड़ इतनी सूक्ष्म भी हो सकती है कि निकाय लगभग साम्यावस्था में ही रहता है। इस प्रकार की अवस्थाएं अर्ध साम्यावस्था अवस्थाएं कहलाती हैं।

एवं उसके बीच तापीय साम्य स्थापित हो जाएगा। दूसरे शब्दों में अंततः इस निकाय (बीकर का पानी) एवं उसके परिवेश का ताप समान हो जाएगा। किसी भी दी गई स्थिति में ऊष्मागतिकीय निकाय की ऊर्जा को आंतरिक ऊर्जा (internal energy) कहते हैं। यह आंतरिक ऊर्जा उसके कणों की गतिज एवं स्थितिज ऊर्जाओं के कारण होती हैं। गतिज ऊर्जा कणों की गति के कारण होती है। (इसमें उनकी स्थानांतरीय, घूर्णी एवं कंपन गतियां आदि शामिल हैं।) निकाय में उपस्थित कणों के बीच विभिन्न प्रकार की पारस्परिक क्रियाओं के कारण स्थितिज ऊर्जा उत्पन्न होती है। इसमें परमाणुओं एवं अणुओं के नाभिकों एवं इलेक्ट्रानों के बीच तथा निकाय के घटक अणुओं के बीच अन्योन्य क्रियाओं की ऊर्जा भी सम्मिलित है।

गतिज ऊर्जा, ताप का फलन (function) होती है अर्थात् ताप जितना अधिक होगा गतिज ऊर्जा उतनी ही अधिक होगी। जब निकाय से परिवेश में या परिवेश से निकाय में ऊष्मा का प्रवाह होता है तो निकाय की आंतरिक ऊर्जा परिवर्तित हो जाती है। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार, किसी वियुक्त निकाय की आंतरिक ऊर्जा (U) स्थिर होती है। प्रथम नियम निकाय की आंतरिक ऊर्जा के वास्तविक मान (परम मान) का मापन नहीं करता है। यह केवल आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन (ΔU) के मापन की विधियां उपलब्ध कराता है।

जैसा कि पहले बताया गया है, किसी निकाय की अवस्था उसके ताप एवं दाब जैसे चरों के मानों को विनिर्दिष्ट (specify) करके परिभाषित की जा सकती है। निकाय की आंतरिक ऊर्जा उसकी अवस्था पर निर्भर करती है न कि इस बात पर कि निकाय किस प्रकार उस अवस्था को प्राप्त करता है। अतः आंतरिक ऊर्जा एक अवस्था फलन है। आइए, एक ऐसी आदर्श गैस पर विचार करें जिसका आयतन 1 वायुमंडलीय दाब एवं 100 K पर 1 लीटर हो, (अवस्था A)। 0.5 वायुमंडल दाब एवं 200K पर गैस का आयतन 4 लीटर हो जाता है (अवस्था B)। मान लो अवस्था A तथा B में, इसकी आंतरिक ऊर्जाएं क्रमशः U_A एवं U_B हैं। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार अवस्था A में आंतरिक ऊर्जा U_A एवं अवस्था B में आंतरिक ऊर्जा U_B के मान निश्चित होंगे और इसलिए, इनका अंतर (ΔU) अवस्था A से अवस्था B तक ले जाने वाले पथ से स्वतंत्र होगा। इस बात से कोई अंतर नहीं पड़ता है कि गैस को, दाब में परिवर्तन के पहले या बाद में गर्म किया गया है या संपूर्ण परिवर्तन विभिन्न पदों में किया गया है; प्रत्येक दशा में आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन, ΔU वही रहेगा क्योंकि प्रारंभिक एवं अंतिम अवस्थाएं, U_A और U_B द्वारा ही व्यक्त की जाएंगी।

किसी निकाय की आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन दो विधियों से किया जा सकता है (i) निकाय के भीतर या निकाय से ऊष्मा प्रवाहित करके अथवा (ii) निकाय पर या निकाय द्वारा कार्य करके। आइए, एक ऐसे निकाय पर विचार करें जिसकी आंतरिक ऊर्जा U_1 है। यदि इस निकाय को 'q' मात्रा की ऊष्मा दी जाए तो इसकी आंतरिक ऊर्जा बढ़ कर (U_1+q) हो जाएगी। यदि निकाय पर कार्य (w) भी किया जाए तो अंतिम अवस्था में निकाय की आंतरिक ऊर्जा, U_2 इस प्रकार प्रदर्शित की जा सकती है।

$$U_2 = U_1 + q + w \quad (5.1)$$

या $$U_2 - U_1 = q + w$$

या $$\Delta U = q + w \quad (5.2)$$

आंतरिक ऊर्जा, कार्य एवं ऊष्मा के बीच यह संबंध ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का गणितीय समुच्चय कहलाता है।

यह ध्यान रखना चाहिए कि q एवं w अवस्था फलन नहीं हैं। कार्य एवं ऊष्मा को संक्रमण ऊर्जा (energy in transition) कहते हैं तथा इनकी भूमिका केवल प्रक्रम के दौरान होती है। यही कारण है कि q तथा w के मान प्रक्रमों के तरीकों पर निर्भर करते हैं। समीकरण 5.2 का निष्कर्ष यह है कि यद्यपि q एवं w, स्वतंत्र रूप से अवस्था फलन नहीं हैं किंतु q + w (=ΔU) का मान इस बात पर निर्भर नहीं करता है कि परिवर्तन किस प्रकार किया गया है, अतः यह पथ पर निर्भर नहीं करता है। इस प्रकार, आंतरिक ऊर्जा में नेट (Net) परिवर्तन, अर्थात् (q + w) का मान, केवल प्रारंभिक एवं अंतिम अवस्थाओं पर निर्भर करता है।

यदि एक निकाय इस प्रकार परिवर्तित होता है कि उसकी आंतरिक ऊर्जा स्थिर रहती है (अर्थात् ΔU=0), तब −w = q होता है। इसका अर्थ यह है कि निकाय द्वारा किया गया कार्य निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा के बराबर है। दूसरे शब्दों में, हम कह सकते हैं कि निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा उसके द्वारा किए गए कार्य में प्रयुक्त हुई है।

कार्य भिन्न-भिन्न प्रकार से किया जा सकता है किंतु हम सामान्यतः रासायनिक निकायों से संबंधित विद्युतीय कार्य एवं/या यांत्रिक कार्य पर ही विचार करेंगे। विद्युतीय कार्य का महत्व उन निकायों में होता है जहां विद्युत-विभव के फलस्वरूप आयनों का अभिगमन होता है जब कि यांत्रिक

q और w के लिए चिह्न परिपाटी

आइए, q और w के लिए चिह्न परिपाटी को उदाहरण के साथ समझा जाए। यदि हम निकाय को 20 kJ ऊष्मा प्रदान करें तो हम लिखते हैं, q = 20 kJ, किंतु यदि निकाय से उतनी ही मात्रा की ऊष्मा परिवेश में चली जाए तो हम लिखेंगे, q = – 20kJ, (क्योंकि निकाय की ऊर्जा का ह्रास हुआ है)।

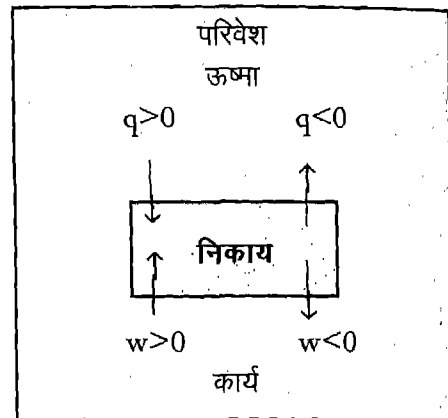
जब निकाय पर कार्य किया जाता है तो निकाय की ऊर्जा बढ़ती है। मान लीजिए कि हम निकाय पर कार्य करके 10kJ ऊर्जा उसे स्थानांतरित कर दें, तो हम लिखेगें, w = 10 kJ । किंतु यदि निकाय (परिवेश पर) कार्य करता है तो वह ऐसा अपनी आंतरिक ऊर्जा को व्यय कर करता है जिसके कारण उसमें 10 kJ ऊर्जा ह्रास होगा। तब हम लिखेंगे, w = – 10kJ।

जब w या q धनात्मक हो, तो इसका अर्थ होगा कि निकाय को कार्य या ऊष्मा के रूप में ऊर्जा प्रदान की गई है। ऐसी स्थिति में, निकाय की आंतरिक ऊर्जा बढ़ जाती है। जब w या q ऋणात्मक हो तो इसका अर्थ होगा कि निकाय से कार्य या ऊष्मा के रूप में ऊर्जा का ह्रास हुआ है। ऐसी स्थिति में निकाय की आंतरिक ऊर्जा घट जाती है। संक्षेप में, जब

निकाय द्वारा ऊष्मा अवशोषित होती है, तब q धनात्मक होगा,

निकाय से ऊष्मा निर्मुक्त होती है, तब q ऋणात्मक होगा,

निकाय पर कार्य किया गया हो, तब w धनात्मक होगा,

निकाय द्वारा कार्य किया गया हो, तब w ऋणात्मक होगा,

कार्य तब होता है जब बाह्य दाब के फलस्वरूप निकाय का आयतन बदलता है।

यांत्रिक कार्य विशेषकर गैसीय निकायों में महत्वपूर्ण होता है कुछ गैसीय अभिक्रियाओं में, स्थिर वायुमंडलीय दाब पर आयतन में परिवर्तन होता है। यदि अभिक्रिया में निकाय का आयतन बढ़ता है, तो दाब-आयतन कार्य होगा। यदि स्थिर दाब पर आयतन में परिवर्तन V_i से V_f हो तो निकाय द्वारा किया गया कार्य $w = -p\ (V_f - V_i) = -p\Delta V$

वास्तव में, यह समीकरण गैस के प्रसार एवं संपीडन, दोनों के लिए ही प्रयुक्त होता है। जब गैस का आयतन बढ़ता है तो $(V_f - V_i) > 0$ तथा $-p\Delta V$ एक ऋणात्मक राशि होती है, तब निकाय, परिवेश पर कार्य करता है। जब गैस का संपीडन होता है तब $(V_f - V_i) < 0$ एवं $-p\Delta V$ एक धनात्मक राशि होती है तब परिवेश, निकाय पर कार्य करता है, w धनात्मक होता है। अब हम यदि समीकरण (5.2) में w की जगह $-p\Delta V$ रखें तो

$$\Delta U = q - p\Delta V \qquad (5.3)$$

यदि कोई प्रक्रम स्थिर आयतन अर्थात् $\Delta V = 0$ पर हो, तो

$$\Delta U = q_V \qquad (5.4)$$

(q_V में पादांक v यह दर्शाता है कि आयतन स्थिर है)।

समीकरण (5.4) दर्शाता है कि ΔU का मान, स्थिर आयतन पर, अवशोषित ऊष्मा का मापन कर निकाला जा सकता है। स्थिर आयतन पर ऊष्मा स्थानांतरण के मापन के लिए अभिक्रिया को स्थिर आयतन वाले एक बंद एवं दृढ़ पात्र में करना चाहिए। इसी कारण, स्थिर आयतन पर ऊष्मा का मापन बम कैलोरीमापी (अनुभाग 5.4 देखिए) में किया जाता है।

5.2.2 एंथैल्पी

स्थिर, आयतन पर, किसी रासायनिक अभिक्रिया या प्रक्रम में निर्मुक्त या अवशोषित ऊष्मा का मान आंतरिक ऊर्जा में संगत परिवर्तन (ΔU) के बराबर होता है। रसायन विज्ञान में अधिकांश रासानिक अभिक्रियाएं स्थिर दाब पर की जाती हैं। स्थिर दाब पर ऊष्मा परिवर्तन के मापन के लिए एक नए अवस्था फलन 'एंथैल्पी' (H) को निम्नानुसार परिभाषित करना उपयोगी होगा।

$$H = U + pV \qquad (5.5)$$

समीकरण (5.5) से स्पष्ट है कि H का मान तीन अवस्था फलनों U, p तथा V पर निर्भर करता है और इसलिए यह भी एक अवस्था फलन है।

H की उपरोक्त परिभाषा से एंथैल्पी परिवर्तन (ΔH) को समीकरण (5.6) से प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p \qquad (5.6)$$

यदि परिवर्तन स्थिर दाब (अर्थात् $\Delta p = 0$) पर होता है, तो

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \text{ (स्थिर दाब पर)} \qquad (5.7)$$

समीकरण (5.7) में, समीकरण (5.3) को रखने पर,

$\Delta H = q$ (स्थिर दाब पर)

या $\Delta H = q_p$ (5.8)

जहां q_p दर्शाता है कि ऊष्मा स्थिर दाब पर अवशोषित होती है। कुछ अभिक्रियाओं में एंथैल्पी परिवर्तन का मापन "काफी कप कैलारीमापी" (Coffee-cup calorimeter) द्वारा बहुत आसानी से किया जा सकता है (चित्र 5.5)। समीकरण (5.8) इस दृष्टिकोण से महत्वपूर्ण है कि जब हम स्थिर दाब पर ऊष्मा परिवर्तन का मापन करते हैं, तो वास्तव में हम एंथैल्पी परिवर्तन का मापन करते हैं। इस प्रकार, स्थिर दाब पर कैलोरीमापी का प्रयोग करके, किसी अभिक्रिया का एंथैल्पी परिवर्तन सीधे तौर पर मापा जा सकता है।

ऐसे निकायों में जिनमें केवल ठोस तथा/या द्रव उपस्थित हों, ΔH तथा ΔU के बीच प्रायः सार्थक अंतर नहीं होता है। परंतु गैसीय निकायों में यह अंतर सार्थक हो जाता है। आइए, एक गैसीय अभिक्रिया पर विचार करें। यदि गैसीय अभिकारकों का कुल आयतन V_A हो, गैसीय उत्पादों का कुल आयतन V_B हो तथा n_A एवं n_A क्रमशः गैसीय अभिकारकों एवं गैसीय उत्पादोंके मोलों की संख्याएं हों तो स्थिर ताप एवं दाब पर आदर्श गैस नियम का उपयोग करते हुए हम लिख सकते हैं

$$pV_A = n_A RT$$

या $\quad pV_B = n_B RT$

इसी प्रकार $\quad pV_B - pV_A = n_B RT - n_A RT = (n_B - n_A) RT$

या $\quad p(V_B - V_A) = (n_B - n_A) RT$

या, $\quad p\Delta V = \Delta n_g RT \qquad (5.9)$

यहां $\Delta n_{(g)}$ = (गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या) − (गैसीय अभिकारको के मोलों की संख्या)

हम जानते हैं कि स्थिर दाब पर

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

अतः

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT \qquad (5.10)$$

उपरोक्त समीकरण, ΔH से ΔU और ΔU से ΔH के मान को ज्ञात करने में उपयोगी है।

दाब-आयतन कार्य

दाब-आयतन कार्य को समझने के लिए, आइए एक ऐसे सिलिंडर पर विचार करें जिसमें एक मोल आदर्श गैस भरी है एवं एक घर्षण रहित पिस्टन लगा है। गैस का कुल आयतन V_i है एवं भीतरी दाब p है (चित्र 5.3a)। बाहरी दाब p_{ex} है जो p से थोड़ा अधिक है ($p_{ex} > p$)। पिस्टन को तब तक नीचे की ओर दबाया जाता है जब तक कि भीतरी दाब p_{ex} के बराबर नही हो जाता (चित्र 5.5b)। इस संपीडन में यदि पिस्टन 'd' दूरी तय करता है तथा यदि पिस्टन का अनुप्रस्थ-काट क्षेत्रफल 'A' हो, तो

आयतन परिवर्तन $= d \times A = \Delta V = (V_f - V_i)$

हम यह भी जानते हैं कि, दाब $= \dfrac{\text{बल}}{\text{क्षेत्रफल}}$

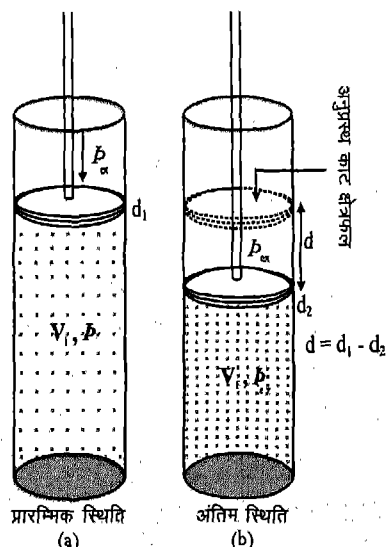
अतः पिस्टन पर बल $= p_{ex} . A$

यदि पिस्टन के संचलन द्वारा निकाय पर किया गया कार्य w हो, तो

$w =$ बल $\times$ दूरी $= p_{ex} . A . d$

$= p_{ex}(-\Delta V) = -p_{ex}\Delta V = -p_{ex}(V_f - V_i)$

चित्र 5.3

इस व्यंजक में ऋणात्मक चिह्न आवश्यक है जिससे w का मान्यतानुसार चिह्न् प्राप्त हो रहा है जो संपीडन में धनात्मक होगा क्योंकि निकाय पर कार्य, किया गया है। यहां $(V_f - V_i)$ ऋणात्मक होगा तथा ऋणात्मक को ऋणात्मक से गुणा करने पर चिह्न् धनात्मक होगा।

5.3 ऊष्माधारिता तथा विशिष्ट ऊष्माधारिता

किसी पदार्थ के प्रतिदर्श (Sample) की ऊष्माधारिता (heat capacity) (C) ऊष्मा की वह मात्रा है जो उस प्रतिदर्श का ताप एक डिग्री सेल्सियस (या एक केल्विन) बढ़ाने के लिए आवश्यक होती है। स्थिर आयतन पर, ताप बढ़ाने पर ऊष्माधारिता को C_V तथा स्थिर दाब पर ताप बढ़ाने पर ऊष्माधारिता को C_p कहते हैं। ठोसों एवं द्रवों के लिए, C_p एवं C_v के मानों में बहुत अंतर नहीं होता है, किंतु गैसों के लिए इनमें बहुत अंतर होता है। यदि किसी प्रतिदर्श के प्रारंभिक ताप t_i को अंतिम ताप t_f तक बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊष्मा की मात्रा q हो, तो

$$q = C_V \Delta T \quad \text{जहां } \Delta T = (t_f - t_i)$$

मान लिजिए की एक धातु के टुकड़े को स्थिर आयतन पर एक डिग्री सेल्सियस ताप बढ़ाने के लिए 6.80 J ऊष्मा की आवश्यकता पड़ती है तो C_v का मान 6.80 J/°C होगा। अतः धातु के टुकड़े का ताप 20^0C से 30^0C तक बढ़ाने में आवश्यक ऊष्मा की मात्रा

$$q = C\Delta T = (6.80\,J/^{o}C) \times (30.0^{o}C - 20.0^{o}C)$$
$$6.80 \times 10J = 68.0\,J$$

पदार्थ की ऊष्माधारिता उसकी मात्रा के, समानुपाती होती है। रासायनिक गणनाओं में, हम प्रायः **'विशिष्ट ऊष्माधारिता'** तथा **'मोलर ऊष्माधारिता'** पदों का ही प्रयोग करते हैं।

किसी पदार्थ के एक मोल की ऊष्माधारिता को उसकी "मोलर ऊष्माधारिता" कहते हैं। किसी पदार्थ के इकाई द्रव्यमान का ताप एक डिग्री सेल्सियस (या एक केल्विन) बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊष्मा की मात्रा को उस पदार्थ की विशिष्ट ऊष्माधारिता, कहते हैं। किसी प्रतिदर्श के ताप को बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊष्मा की मात्रा, ज्ञात करने के लिए हम उस पदार्थ की विशिष्ट ऊष्माधारिता, (c) को उसके द्रव्यमान, m तथा ऊष्मा परिवर्तन, ΔT से गुणा करते हैं।

$$\text{अर्थात् } q = c \times m \times \Delta T$$

जल की विशिष्ट ऊष्माधारिता 4.18 J/(g K) होती है तथा कैलोरी मात्रक में यह 1.00 cal/g K. होगी। *कुछ पदार्थों की विशिष्ट ऊष्माधारिता एवं मोलर ऊष्माधारिता के मान इस पुस्तक के अंत में परिशिष्ट (appendix) में दिए गए हैं।*

आइए, विशिष्ट, ऊष्माधारिता की गणना को दर्शाने के लिए समुचित उदाहरण लें। यह देखा गया है कि 25.0 ग्राम एथिलीन ग्लाइकॉल (ऑटोमोबॉइल इंजनों में प्रतिहिम (antifreeze) के रूप में प्रयुक्त यौगिक) का 1.0K ताप बढ़ाने के लिए 60.8J ऊष्मा की आवश्यकता होती है। इसलिए एथिलीन ग्लाइकॉल की विशिष्ट ऊष्माधारिता

$$= \frac{60.8J}{(25.0g)(1.0K)} = 2.43J\,g^{-1}\,K^{-1}$$

5.4 ΔU तथा ΔH का मापन : कैलोरीमिति

रासायनिक एवं भौतिक प्रक्रमों से संबंधित ऊर्जा परिवर्तन को जिस प्रायोगिक तकनीक द्वारा ज्ञात करते हैं उसे कैलोरीमिति (Calorimetry) कहते हैं। जब कोई निकाय ऊर्जा को ऊष्मा के रूप में अवशोषित या निर्मुक्त करता है तो साधारणतया उसके ताप में परिवर्तन हो जाता है। इस ताप परिवर्तन का मापन किया जा सकता है। ज्ञात सात विशिष्ट ऊष्माधारिता वाले एक द्रव (प्रायः जल) की ज्ञात मात्रा को उस कैलोरीमापी में लिया जाता है जिसमें भौतिक या रासायनिक अभिक्रियाएं कराई जानी हैं। ऊष्मा के निर्मुक्त या अवशोषित होने के फलस्वरूप हुए ताप में परिवर्तन को मापा जाता है। द्रव एवं कैलोरीमापी की ऊष्माधारिता ज्ञात होने पर, अभिक्रिया में निर्मुक्त ऊष्मा ज्ञात करना संभव है। ऊर्जा परिवर्तन का मापन दो विभिन्न स्थितियों में किया जाता है।

(i) स्थिर आयतन पर तथा
(ii) स्थिर दाब पर

स्थिर आयतन पर,

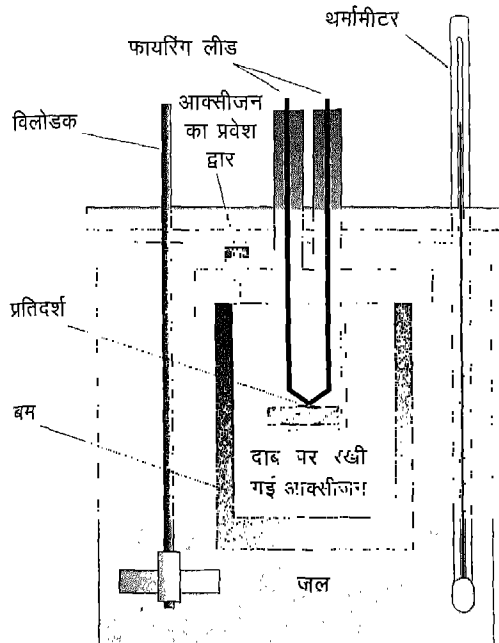
$$\Delta U = q_V$$

अर्थात् अवशोषित ऊष्मा आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि दर्शाती है।

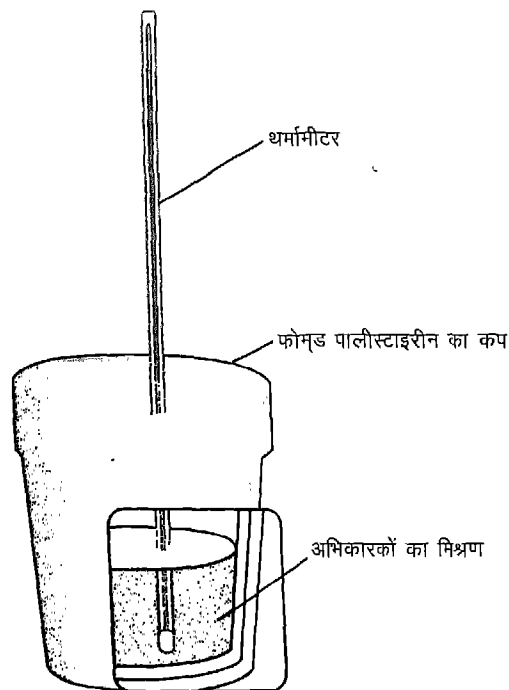
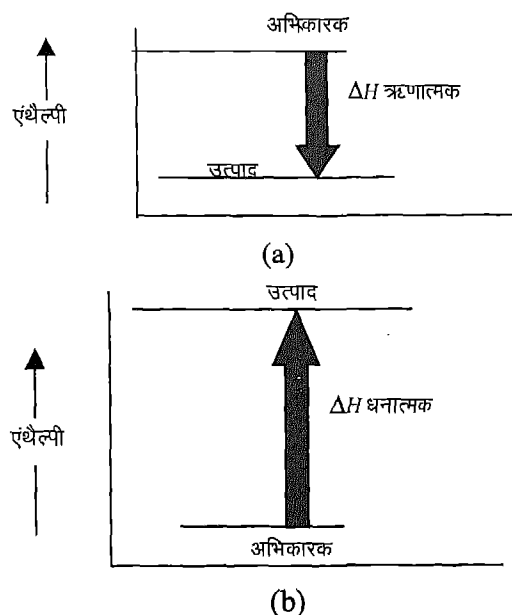
स्थिर दाब पर अवशोषित ऊष्मा एंथैल्पी में वृद्धि दर्शाती है। अर्थात्

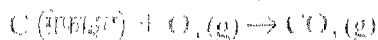
$$\Delta H = q_P$$

स्थिर दाब पर मापन बहुत सामान्य हैं क्योंकि अनेक रासायनिक एवं भौतिक प्रक्रम, प्राकृतिक प्रक्रमों सहित, स्थिर दाब पर होते हैं। रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए, स्थिर आयतन पर उत्सर्जित ऊष्मा को बम कैलोरीमापी (Bomb Calorimeter) में मापा जाता है (चित्र 5.4)। एक मजबूत स्टील के पात्र को जल की अधिक मात्रा में डुबोया जाता है। बम में शुद्ध ऑक्सीजन की सहायता से एक ज्वलनशील प्रतिदर्श को जलाया जाता है। क्रिया में निर्मुक्त ऊष्मा बम के आसपास के जल द्वारा अवशोषित हो जाती है तथा ताप में बहुत कम परिवर्तन होता है। इस मापन में, ऑक्सीजन तथा यौगिक निकाय हैं तथा बम एवं जल परिवेश हैं। बम

कैलारीमापी में, अभिक्रिया से संबंधित ऊर्जा परिवर्तन को स्थिर आयतन पर तथा करीब-करीब स्थिर ताप पर मापा जाता है। चूंकि बम कैलोरीमापी में स्थिर आयतन पर अभिक्रिया की जाती है अतः इस स्थिति में कोई कार्य नहीं होता है। यहां तक कि गैसीय अभिक्रियाओं में भी कोई कार्य नहीं होता है। क्योंकि $\Delta V = 0$

चित्र 5.4 बम कैलोरीमापी

स्थिर दाब (प्रायः वायुमंडलीय दाब) पर ऊष्मा परिवर्तन के मापन को चित्र 5.5 में प्रदर्शित कैलोरीमापी द्वारा किया जा सकता है। हम जानते हैं कि $\Delta H = q_p$ (स्थिर p, T पर) और इसलिए स्थिर दाब पर अवशोषित ऊष्मा, q_p अभिक्रिया ऊष्मा या एंथैल्पी परिवर्तन, ΔH कहलाती है। यहां हम निकाय के प्रारंभिक ताप के संदर्भ में अवशोषित ऊष्मा के मान का करते हैं।

ऊष्माक्षेपी (exothermic) अभिक्रियाओं में ऊष्मा निर्मुक्त होती है तथा निकाय से परिवेश में ऊष्मा का प्रवाह होता है। इसलिए q_p ऋणात्मक होगा तथा ΔH भी ऋणात्मक होगा। इसी तरह ऊष्माशोषी (endothermic) अभिक्रियाओं में ऊष्मा अवशोषित होती है अतः q_p धनात्मक होता है तथा ΔH भी धनात्मक होगा। संक्षेप में ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं में ΔH धनात्मक तथा ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं में ऋणात्मक होता है। ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं में ऊष्मा का ह्रास यह दर्शाता है कि अभिकारकों की एंथैल्पी, उत्पादों की अपेक्षा अधिक होती है। इसी प्रकार, ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं में उत्पादों की तुलना में अभिकारकों की एंथैल्पी कम होती है। इसे चित्र 5.6 में दिखाया गया है।

चित्र 5.5 स्थिर दाब (वायुमंडलीय दाब) पर ऊष्मा परिवर्तन मापन के लिए कैलोरीमापी

चित्र 5.6 (a) ऊष्माक्षेपी एवं (b) ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए एंथैल्पी आरेख

> उदाहरण : 5.1
> एक बम कैलोरीमापी में 298K तथा एक वायुमंडल दाब पर, 0.562g ग्रेफाइट को आक्सीजन के आधिक्य में निम्नलिखित समीकरण के अनुसार जलाया गया
> $$C\ (\text{ग्रेफाइट}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$
> अभिक्रिया के दौरान, ताप 298K से बढ़कर 298.89 K हो जाता है। यदि कैलोरीमापी एवं उसमें रखे पदार्थ की ऊष्माधारिता 20.7kJ/K हो तो 298K तथा एक वायुमंडल दाब पर इस अभिक्रिया के लिए एंथैल्पी परिवर्तन क्या होगा?

हल

माना कि अभिक्रिया मिश्रण में उत्पन्न ऊष्मा की मात्रा q है तथा कैलोरीमापी एवं इसमें रखे पदार्थ की ऊष्माधारिता Cv है, तो

कैलोरीमापी द्वारा अवशोषित ऊष्मा की मात्रा = $C_V \times \Delta T$
अभिक्रिया से निर्मुक्त ऊष्मा भी इतनी ही किंतु विपरीत चिह्न् की होगी अर्थात्

$$q = C_V \times \Delta T = -20.7\ \text{kJ/K} \times (298.89 - 298)\ \text{K}$$
$$= -18.4\ \text{kJ}$$

(यहां ऋण चिह्न् अभिक्रिया की ऊष्माक्षेपी प्रकृति को दर्शाता है)

इस प्रकार 0.562 g कार्बन के दहन के लिए, $\Delta H = -18.4\text{kJ}$
अतः 1 मोल कार्बन के दहन में निर्मुक्त ऊष्मा

$$= 1\ \text{mol C} \times \frac{12.0\text{g C}}{1\ \text{mol C}} \times \frac{(-18.4\ \text{kJ})}{0.562\text{g C}}$$

$= -3.9 \times 10^2$ kJ (गणना 2 सार्थक अंको तक)

इस प्रकार ग्रेफाइट की दहन एंथैल्पी
$= -3.9 \times 10^2\ \text{kJ mol}^{-1}$

किसी अभिक्रिया

अभिकारक → उत्पाद

के लिए एंथैल्पी परिवर्तन ΔH को निम्नानुसार दर्शाया जा सकता है:

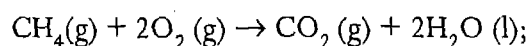
$\Delta_r H$ = (उत्पादों की एंथैल्पियों का योग) – (अभिकारकों की एंथैल्पियों का योग)

$$= \Sigma H_{\text{उत्पाद}} - \Sigma H_{\text{अभिकारक}}$$

(जहां चिह्न् Σ (सिग्मा) का प्रयोग संकलन के लिए किया गया है)

5.5 मानक एंथैल्पी परिवर्तन

अभिक्रिया एंथैल्पी अभिक्रिया की परिस्थितियों पर निर्भर करती है। अतः इसके लिए कुछ मानक परिस्थितियों का निर्धारण आवश्यक है। किसी भी अभिक्रिया की मानक एंथैल्पी वह एंथैल्पी परिवर्तन है जब उस अभिक्रिया में भाग लेने वाले सभी पदार्थ (तत्त्व एवं यौगिक) अपनी मानक अवस्थाओं में हैं। किसी पदार्थ की मानक अवस्था, किसी विनिर्दिष्ट ताप पर, उसका वह शुद्ध रूप है जो 1 bar दाब पर पाया जाता है। उदाहरण के लिए, 298K पर द्रव एथेनॉल की मानक अवस्था 298K एवं 1 bar पर शुद्ध द्रव एथेनॉल होती है, 500K ठोस लोहे की मानक अवस्था 500K एवं 1 bar पर शुद्ध लोहा होती है। आंकड़े प्रायः 298K पर लिए जाते हैं। इस पुस्तक में अधिकांश एंथैल्पी परिवर्तन के मान 298K पर दिए गए हैं। किसी अभिक्रिया या भौतिक प्रक्रम के लिए मानक एंथैल्पी परिवर्तन, सभी उत्पादों की मानक अवस्था में एंथैल्पी एवं सभी अभिकारकों की मानक अवस्था में एंथैल्पी का अंतर होती है यदि सभी मान एक ही विनिर्दिष्ट ताप पर लिए गए हैं।

मानक परिस्थितियों को ΔH पर मूर्धांक ⊖ रखकर व्यक्त किया जाता है। मानक प्रतिबंधों के अंतर्गत 1 मोल मेथेन के दहन को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है :

$$CH_4(g) + 2O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 2H_2O\ (l);$$
$$\Delta_c H^\ominus = -890.4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

यहां पादांक 'c' का उपयोग मानक अवस्था में दहन को व्यक्त करने के लिए किया गया है

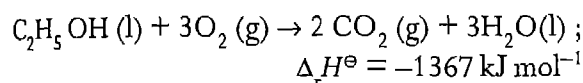
यदि एंथैल्पी परिवर्तन 298K पर मापा गया है तो आगे 298K $\Delta_H^\ominus$ जोड़कर इसे (298K) द्वारा प्रकट करते हैं। मेथेन का दहन समीकरण दर्शाता है कि ऑक्सीजन या वायु की समुचित मात्रा में 1 मोल मेथेन को 1 bar एवं 298K पर जलाने से 1 मोल CO_2 एवं 2 मोल H_2O बनने के साथ 890.4kJ ऊष्मा निर्मुक्त होती है। यह आश्चर्यजनक लग सकता है कि दहन प्रत्यक्षतः 298K पर किया जा सकता है। वास्तव में, जब मेथेन को ज्वलित (ignite) किया जाता है तो उसके जलने के फलस्वरूप उत्पन्न ऊष्मा से ताप तेजी से बढ़ने लगता है, अतः वास्तव में दहन 298K पर नहीं होता हैं। परंतु यदि अभिक्रिया प्रारंभ करते समय अभिकारक 298K पर हों तथा अभिक्रिया समाप्त होने पर उत्पाद भी 298K पर हों तो अभिक्रिया में उत्पन्न समस्त ऊष्मा मापन के दौरान अंततः कैलोरीमापी में स्थानांतरित हो जाती है। यदि प्रारंभ में अभिकारक 298K पर हों तथा बने उत्पाद भी अंततः 298K पर ही प्राप्त

किये जावें तो अभिक्रिया के दौरान ताप का 298K से अधिक होना कोई महत्व नहीं रखता है। इसी प्रकार किसी ऊष्माशोषी अभिक्रिया में, जो 298K पर अभिकारकों से प्रारंभ होकर एवं ऊष्मा अवशोषित कर आगे बढ़ती है, उत्पाद 298K पर प्राप्त किया जाना हैं, और इस प्रकार निकाय को ऊष्मा किसी बाहरी स्रोत परिवेश द्वारा प्रदान की जाती है। एक bar पर बाहरी स्रोत से ली गई यह ऊष्मा ही उस अभिक्रिया की मानक एंथैल्पी का माप होगी। किसी अभिक्रिया के लिए मानक एंथैल्पी परिवर्तन को $\Delta_r H^\ominus$ से व्यक्त किया जाता है।

5.6 ऊष्मा-रासायनिक समीकरण

एक संतुलित रासायनिक समीकरण जिसमें उसके ΔH का मान भी दिया गया हो उष्म-रासायनिक समीकरण कहलाता है।

उदाहरणार्थ,

$$C_2H_5OH\,(l) + 3O_2\,(g) \rightarrow 2\,CO_2\,(g) + 3H_2O(l)\,; \quad \Delta_r H^\ominus = -1367\ \text{kJ mol}^{-1}$$

उपरोक्त समीकरण स्थिर ताप एवं दाब पर द्रव C_2H_5OH (l) एथेनॉल, का दहन दर्शाता है। ऋणात्मक एंथैल्पी परिवर्तन अभिक्रिया के ऊष्माक्षेपी होने का संकेत है।

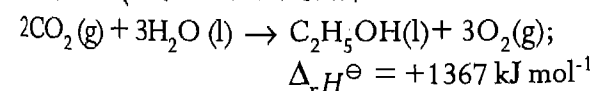
इस ऊष्म रासायनिक समीकरण की व्याख्या (interpret) करने के लिए हम अनेक मात्रक गुणकों (Unit factor) का प्रयोग कर सकते हैं।

$$\frac{1367\ \text{kJ निर्मुक्त}}{\text{अभिक्रिया मोल}} = \frac{1367\ \text{kJ निर्मुक्त}}{C_2O_5H(1)\text{के प्रयुक्त मोल}}$$

$$= \frac{1367\ \text{kJ निर्मुक्त}}{3\ \text{मोल}\ O_2(g)\ \text{प्रयुक्त}} = \frac{1367\ \text{kJ निर्मुक्त}}{2\ \text{मोल}\ CO_2(g)\ \text{प्राप्त}}$$

$$= \frac{1367\ \text{kJ निर्मुक्त}}{3\ \text{मोल}\ H_2O(l)\ \text{प्राप्त}}$$

इन्हीं परिस्थितियों में विपरीत (reverse) अभिक्रिया होने के लिए 1367 kJ ऊष्मा अवशोषित करने की आवश्यकता होगी, अर्थात् यह ऊष्माशोषी होगी।

$$2CO_2\,(g) + 3H_2O\,(l) \rightarrow C_2H_5OH(l) + 3O_2(g); \quad \Delta_r H^\ominus = +1367\ \text{kJ mol}^{-1}$$

इस प्रकार, वे अभिक्रियाएं जो अग्रिम दिशा में ऊष्माशोषी होती हैं, विपरीत दिशा में ऊष्माक्षेपी होंगी।

यह नियम रासायनिक एवं भौतिक दोनों प्रक्रमों पर लागू होता है। यह ऊर्जा संरक्षण के नियम के अनुरूप है। ऊष्म-रासायनिक समीकरणों के लिए निम्नलिखित मान्यताओं को (जो नीचे बाक्स में दी गई हैं) स्मरण रखना आवश्यक है

1. एक संतुलित ऊष्म-रासायनिक समीकरण में अभिकारकों एवं उत्पादों के गुणांक अभिक्रिया में प्रयुक्त उनके मोलों की संख्या दर्शाते हैं। किसी समीकरण की ऊष्मागतिकीय व्याख्या में हम गुणांकों की व्याख्या अणुओं की संख्या के रूप में नहीं करते हैं। अतः इन गुणकों को हम आवश्यकतानुसार, पूर्णांक के स्थान पर भिन्न (fraction) के रूप में भी लिख सकते हैं।
2. $\Delta_r H^\ominus$ का सांख्यिकीय मान समीकरण द्वारा पदार्थों की अणुओं की संख्या के संदर्भ में होता है। अतः मानक एंथैल्पी परिवर्तन, $\Delta_r H^\ominus$ को समीकरण में दर्शाए मोलों की संख्या के लिए होने वाले एंथैल्पी परिवर्तन के रूप में व्यक्त करते हैं। संक्षेप में, का $\Delta_r H^\ominus$ का मात्रक kJmol^{-1} रहेगा चाहे अभिकारक या उत्पाद के मोल एक से अधिक भी क्यो न हो किंतु इसका परिमाण बदल जाएगा।
3. जब किसी रासायनिक समीकरण को उल्टा लिखा जाता है तो ΔH के मान का चिह्न् भी बदल जाता है।

   उदाहरण के लिए,

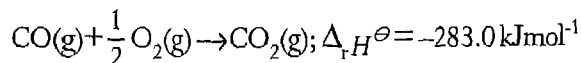
   $$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g); \quad \Delta_r H^\ominus = -91.8\ \text{kJmol}^{-1}$$

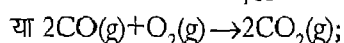
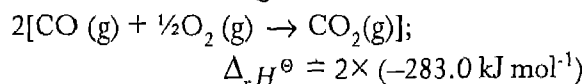
   $$2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g); \quad \Delta_r H^\ominus = +91.8\text{kJmol}^{-1}$$
4. सभी स्पीसीज की भौतिक अवस्था महत्वपूर्ण है तथा सभी ऊष्म-रासायनिक समीकरणों में इसका निर्धारण आवश्यक है क्योंकि ΔH का मान पदार्थों की प्रावस्था पर निर्भर करता है। निम्नलिखित दो समीकरणों में, जल की दो अवस्थाओं के लिए $\Delta_r H^\ominus$ का मान भिन्न है।

   $$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g); \quad \Delta_r H^\ominus = -483.7\text{kJ mol}^{-1}$$

   $$2H_2O(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2(l); \quad \Delta_r H^\ominus = -571.1\text{kJ mol}^{-1}$$
5. $\Delta_r H^\ominus$ का मान ताप में वृद्धि के साथ प्रायः बहुत कम परिवर्तित होता है (बशर्ते ताप वृद्धि के फलस्वरूप प्रावस्था परिवर्तन न हो।)

एक मोल CO गैस को एक bar स्थिर दाब एवं 298K पर किसी कैलोरीमापी में जलाने पर एंथैल्पी परिवर्तन –283.0 kJ होता है। इसका उष्म-रासायनिक समीकरण निम्नानुसार लिखा जा सकता है।

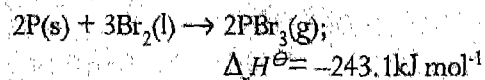
$$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow CO_2(g); \Delta_r H^\ominus = -283.0\,kJmol^{-1}$$

यदि उपरोक्त समीकरण में 2 का गुणा कर दिया जावे तो एंथैल्पी परिवर्तन भी दो गुना हो जाएगा तब हम लिखेंगे:

$$2[CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)];$$
$$\Delta_r H^\ominus = 2\times(-283.0\,kJ\,mol^{-1})$$

या $2CO(g)+O_2(g)\rightarrow 2CO_2(g);$
$$\Delta_r H^\ominus = -566.0\,kJ\,mol^{-1}$$

दोनों स्थितियों में $\Delta_r H^\ominus$ के मात्रक $kJ\,mol^{-1}$ ही हैं क्योंकि यहां केवल एक संख्या से गुणा किया गया है।

उदाहरण: 5.2

लाल फास्फोरस, द्रव ब्रोमीन के साथ निम्न ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया करता है।

$$2P(s) + 3Br_2(l) \rightarrow 2PBr_3(g);$$
$$\Delta_r H^\ominus = -243.1\,kJ\,mol^{-1}$$

उपरोक्तानुसार 2.63 g फास्फोरस की ब्रोमीन के अधिक्य में अभिक्रिया कराने पर, एंथैल्पी परिवर्तन की गणना कीजिए।

हल:

फास्फोरस का मोलर द्रव्यमान = $30.97\,mol^{-1}$

फास्फोरस की मात्रा

$$=\frac{m}{M}=\frac{2.63g}{30.97g\,mol^{-1}}=0.0849\text{ mol of P}$$

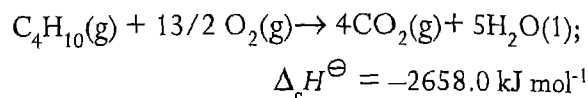
यहां –243 kJ एंथैल्पी परिवर्तन 2 मोल फास्फोरस लिए है। हम एक रूपांतरण गुणक (Conversion factor) बना सकते हैं तथा इसका प्रयोग कर 0.0849 मोल P के लिए एंथैल्पी परिवर्तन की गणना कर सकते हैं।

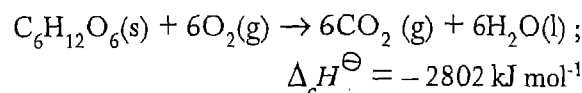
$$\Delta H = 0.0849\text{ mol P}\times\left(\frac{-243\,kJ}{2\text{ mol P}}\right) = -10.3\,kJ$$

स्थिर दाब पर, फास्फोरस की इस मात्रा (0.0849 mol) के लिए 10.3 kJ ऊष्मा निर्मुक्त होगी। संतुलित रासायनिक समीकरण में 'P' के साथ गुणक '2' के कारण, '2 मोल P' रूपांतरण गुणक के हर (denominatior) में लिया गया है।

5.6.1 दहन की मानक एंथैल्पी

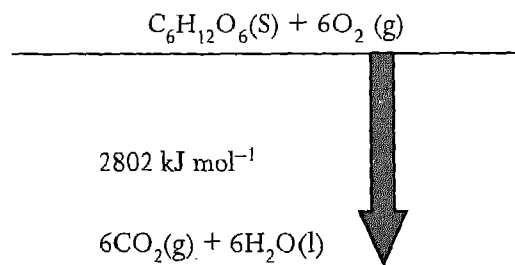
दहन अभिक्रियाएं ऊष्माक्षेपी होती हैं। ये उद्योगों, रॉकेटों (rocketry) तथा अन्य जीवन चर्या में महत्वपूर्ण होती हैं। किसी पदार्थ के दहन की मानक एंथैल्पी वह एंथैल्पी है जो उस पदार्थ के एक मोल (प्रति इकाई मात्रा) के दहन से प्राप्त होती है जब सभी अभिकारक एवं उत्पाद विनिर्दिष्ट ताप पर अपनी मानक अवस्था में हो। खाना पकाने वाली गैस के सिलिंडर में मुख्यतः ब्यूटेन (C_4H_{10}) होती है। एक मोल ब्यूटेन के पूर्ण दहन से 2658KJ ऊष्मा निर्मुक्त होती है।

$$C_4H_{10}(g) + 13/2\,O_2(g)\rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(1);$$
$$\Delta_c H^\ominus = -2658.0\,kJ\,mol^{-1}$$

इसी प्रकार बम कैलोरीमापी में ग्लूकोज के दहन से 2802 $kJmol^{-1}$ ऊष्मा मिलती है।

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l);$$
$$\Delta_c H^\ominus = -2802\,kJ\,mol^{-1}$$

हमारा शरीर भी भोजन से इसी के सामन होने वाले प्रक्रम द्वारा ऊर्जा उत्पन्न करता है, यद्यपि यहां एंजाइमों की उपस्थिति में जटिल जीव-रासायनिक अभिक्रियाओं की श्रृंखला के पूर्ण होने पर ही अंतिम उत्पाद प्राप्त होते हैं।

$C_6H_{12}O_6(S) + 6O_2(g)$

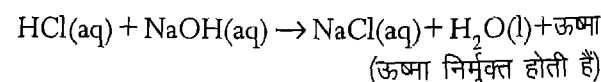
$2802\,kJ\,mol^{-1}$

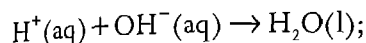
$6CO_2(g) + 6H_2O(l)$

चित्र 5.6 a ग्लुकोज की दहन एंथैल्पी

5.6.2 उदासीनीकरण की एंथैल्पी

जब हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के विलयन को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के विलयन (दोनों जलीय) में डाला जाता है तो ऊष्मा निर्मुक्त होती है इसे उदासीनीकरण की एंथैल्पी कहते है तथा अभिक्रियाओं को निम्नानुसार व्यक्त किया जाता है।

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) + \text{ऊष्मा}$$

(ऊष्मा निर्मुक्त होती हैं)

प्रबल अम्ल तथा प्रबल क्षारक के लिए (एकक 8) नेट (Net)

अभिक्रिया हाइड्रोजन आयन (H^+) तथा हाइड्रोक्सिल आयन (OH^-) की क्रिया से पानी का बनना है।

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l); \quad \Delta_n H^\ominus = -57.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

इस प्रकार अम्ल और क्षारक के उदासीनीकरण से बनने वाले पानी के प्रति मोल के के लिए होने वाले एंथैल्पी परिवर्तन को उदासीनीकरण एंथैल्पी करते हैं। अधिकांश प्रबल अम्ल तथा क्षारकों में प्रति मोल पानी के लिए यह मान स्थिर रहता है (आयनों के बीच पारस्परिक क्रिया के कारण उत्पन्न होने वाली जटिलताओं से बचने के लिए उदासीनीकरण एंथैल्पी को अनंत तनु विलयनों के लिए ही उद्धृत किया जाता है)। निर्मुक्त ऊर्जा की मात्रा समानता अम्लों एवं क्षारकों की प्रकृति पर भी निर्भर होती है तथा यह अम्लों और क्षारकों की प्रकृति (अर्थात् वे प्रबल है या दुर्बल) पहचानने में मदद करती है। (एकक 8 में आप अम्लों तथा क्षारकों एवं उनकी दुर्बल या प्रबल प्रकृति के बारे में और अध्ययन करेंगे)। दुर्बल अम्ल का प्रबल क्षारक अथवा प्रबल अम्ल का दुर्बल क्षारक से उदासीकरण करवाने में उदासीनीकरण एंथैल्पी 57.1kJ mol^{-1} से कम होगी क्योंकि कुछ ऊर्जा अम्ल या क्षार के अणुओं के वियोजन में प्रयुक्त होगी।

5.7 प्रावस्था रूपांतरण में एंथैल्पी परितर्वन

प्रावस्था परिवर्तन में ऊर्जा परिवर्तन भी होता है। उदाहरण के लिए, बर्फ को पिघलाने के लिए ऊष्मा की आवश्यकता होती है। साधारणतया, बर्फ का पिघलना स्थिर दाब. (वायुमंडलीय दाब) पर होता है तथा प्रावस्था परिवर्तन होते समय ताप स्थिर (273K) रहता है।

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l); \Delta_{fus}H^\ominus = 6.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

यहां $\Delta_{fus}H^\ominus$ मानक अवस्था में गलन एंथैल्पी है, यदि जल बर्फ में बदलता है तो इसके विपरीत प्रक्रम होता है तथा उतनी ही मात्रा, में ऊष्मा परिवेश में चली जाती है। अर्थात्

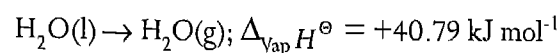
$$\Delta_{freez}H^\ominus = -\Delta_{fus}H^\ominus$$

प्रति मोल ठोस पदार्थ के गलन में होने वाले एंथैल्पी परिवर्तन को पदार्थ की गलन ***एंथैल्पी या मोलर गलन एंथैल्पी कहा जाता है।***

$$\Delta_{fus}H^\ominus = H^\ominus_{\text{द्रव}} - H^\ominus_{\text{ठोस}}$$

ठोसों का गलन ऊष्माशोषी है, अतः सभी गलन एंथैल्पियां धनात्मक होती हैं। कुछ पदार्थों के लिए मानक गलन एवं वाष्पन एंथैल्पी मान सारणी 5.1 में दिए गए हैं।

किसी द्रव के एक मोल को स्थिर ताप एवं दाप पर वाष्पीकृत करने के लिए आवश्यक ऊष्मा को उसकी वाष्पन एंथैल्पी या मोलर वाष्पन एंथैल्पी कहते हैं। जल के वाष्पन के लिए

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g); \Delta_{Vap}H^\ominus = +40.79 \text{ kJ mol}^{-1}$$

पदार्थों की वाष्पन, गलन एवं उर्ध्वपातन की मोलर एंथैल्पियां उनकी अभिलाक्षणिक होती हैं। ठोस का सीधे वाष्प में बदलना उर्ध्वपातन कहलाता है। ठोस CO_2 या 'सूखी बर्फ' 195K पर उर्ध्वपातित होती है जिसके लिए $\Delta_{Sub}H^\ominus = 25.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, नेफ्थैलीन धीरे-धीरे उर्ध्वपातित होती है और इसके लिए $\Delta_{Sub}H^\ominus = 73.0 \text{ kJ mol}^{-1}$होता है।

चूंकि एंथैल्पी एक अवस्था गुणधर्म है अतः उर्ध्वपातन एंथैल्पी को निम्नानुसार व्यक्त किया जा सकता है।

$$\Delta_{Sub}H^\ominus = \Delta_{fus}H^\ominus + \Delta_{Vap}H^\ominus$$ (चित्र 5.7 देखिए)

उदाहरण के लिए, 298K पर सोडियम की गलन एंथैल्पी $+2.6 \text{KJmol}^{-1}$ और द्रव सोडियम की वाष्पन एंथैल्पी $+98.0 \text{KJmol}^{-1}$ है। अतः 298K पर ठोस सोडियम की उर्ध्वपातन एंथैल्पी को निम्न प्रकार से लिखा जाता है।

$$\begin{aligned}\Delta_{Sub}H^\ominus &= \Delta_{fus}H^\ominus + \Delta_{Vap}H^\ominus \\ &= +2.6 \text{ kJ mol}^{-1} + 98.0 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 100.6 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

पदार्थों की प्रावस्था परिवर्तन में एंथैल्पी परिवर्तन का परिणाम उनके अंत अणुओं के बीच पारस्परिक क्रियाओ की प्रबलता पर निर्भर, रहता है। उदाहरण के लिए, जल के अणुओं के बीच अंत अणुक हाइड्रोजन आबंधों के कारण उत्पन्न अत्यधिक "आकर्षण अंत अणुक ऊर्जा" जल अणुओं को द्रव प्रावस्था में मजबूती से बांधे रखती है। ऐसीटोन जैसे कार्बनिक द्रव के लिए अंत अणुक द्विध्रुव-द्विध्रुव पारस्परिक क्रिया बहुत दुर्बल होती है। अतः एक मोल जल की तुलना में एक मोल ऐसीटोन के वाष्पन में कम ऊष्मा की आवश्यकता होती है (सारणी 5.1 देखिए)।

CO	68.0	6.836	82.0	6.04
CH_3COCH_3	177.8	5.72	329.4	29.1
CCl_4	250.16	2.5	349.69	30.0
H_2O	273.15	6.01	373.15	40.79
NaCl	1081.0	28.8	1665.0	170.0
C_6H_6	278.65	9.83	353.25	30.8

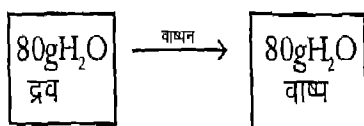
(T_f तथा T_b क्रमशः गलनांक एवं क्वथनांक है।)

उदाहरण 5.3

एक पूल (Pool) से निकला तैराक करीब 80g पानी की पर्त से ढका है। इस पानी का वाष्पन करने के लिए कितनी ऊष्मा आवश्यक होगी? (सारणी 5.1 को प्रयोग में लाएं)

हल

न वाष्पन प्रक्रम को निम्नानुसार प्रदर्शित कर सकते हैं।

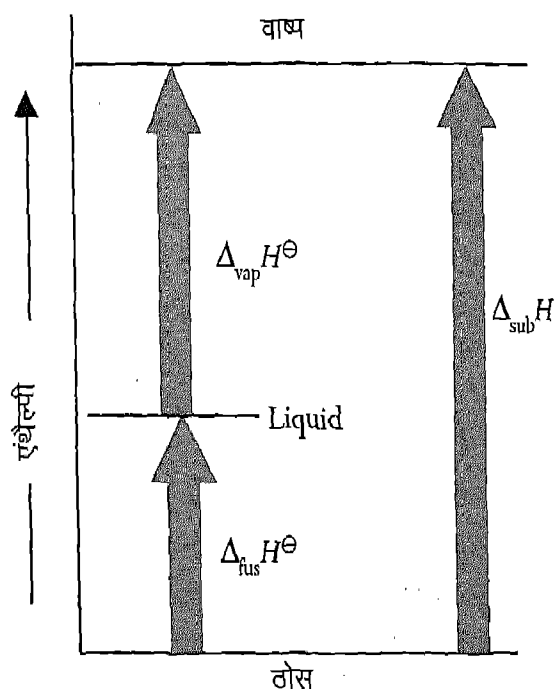
$$\boxed{\begin{array}{c}80g\,H_2O\\ \text{द्रव}\end{array}} \xrightarrow{\text{वाष्पन}} \boxed{\begin{array}{c}80g\,H_2O\\ \text{वाष्प}\end{array}}$$

ल के लिए $\Delta_{Vap}H^\ominus$ का मान 40.79 kJ mol^{-1} तथा जल T मोलर द्रव्यमान 18.0g mol^{-1} है।

$$\text{)g जल} = \frac{80g}{18g\,mol^{-1}} = 4.44\ mol$$

तः दी जाने वाली आवश्यक ऊष्मा,

$$= n\Delta_{Vap}H^\ominus$$
$$= (4.44\ mol)\ (40.79\ kJ\ mol^{-1})$$
$$= 1.81 \times 10^2\ kJ$$

.8 हेस का स्थिर ऊष्मा संकलन नियम

नेक ऊष्मरासायनिक अवलोकनों के आधार पर रूसी सायनज्ञ "जरमेन हेनरी हेस" (सेंट पीटरवर्ग विश्वविद्यालय प्रोफेसर) ने सन् 1840 में यह नियम दिया जो उनके नाम । 'हेस का स्थिर ऊष्मा संकलन नियम' कहलाता हैं। इस

चित्र 5.7 उर्ध्वपातन एंथैल्पी को गलन एवं वाष्पन एंथैल्पी के योग के रूप में व्यक्त किया जा सकता है।

नियम के अनुसार "यदि एक अभिक्रिया दो या दो से अधिक घटक अभिक्रियाओं से मिलकर होती है तो संपूर्ण अभिक्रिया के लिए ΔH का मान सभी घटक अभिक्रियाओं के ΔH मानों के योग के बराबर होगा। संक्षेप में, किसी अभिक्रिया का एंथैल्पी परिवर्तन वही रहेगा चाहे वह अभिक्रिया एक पद में हो या कई पदों से मिलकर। यह इस तथ्य के अनुरूप है कि एंथैल्पी एक अवस्था फलन है। अतः इसका परिवर्तन अभिक्रिया के पथ पर निर्भर नहीं करता है। हमें यह जानने

की आवश्यकता नहीं होती है कि अभिक्रिया गणना में प्रयुक्त विभिन्न पदों में होती है या हो सकती है अथवा नहीं इन सब पदों को मिलाकर केवल कागज पर ही संपूर्ण अभिक्रिया प्रदर्शित होना चाहिए।

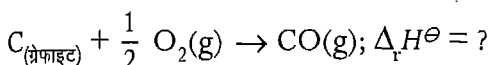
हेस का नियम ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुरूप है। इसने उन अभिक्रियाओं की एंथैल्पी परिवर्तन की गणना में मदद की है जिनका मान यदि मापा जाता है तो, बहुत कठिनाई से मापा जाता है।

हेस के ऊष्मा संकलन नियम को निम्नलिखित समीकरण से व्यक्त किया जा सकता है।

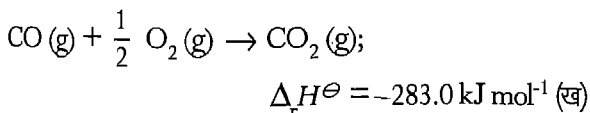
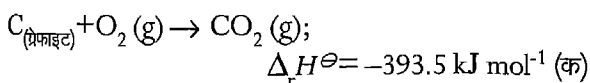
$\Delta_r H^\ominus = \Delta H_a^\ominus + \Delta H_b^\ominus + H_c^\ominus + \text{-------}$

यहां a,b,c-- का संदर्भ उन संतुलित ऊष्मरासायनिक समीकरणों से है जिन्हें जोड़कर ऐच्छिक अभिक्रिया का समीकरण प्राप्त किया जा सकता है।

आइए, निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार करें :

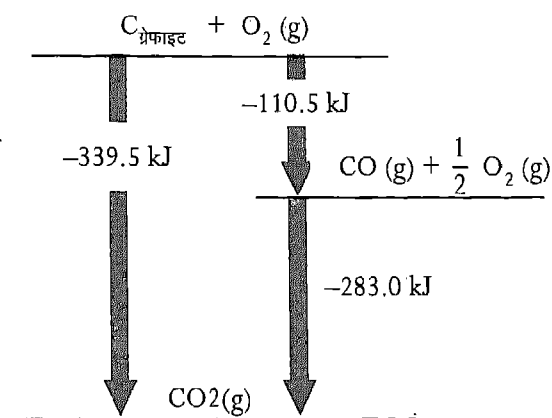
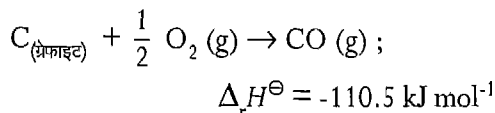
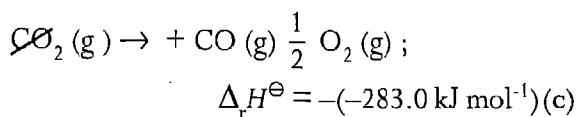
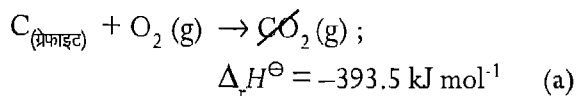
$$C_{(\text{ग्रेफाइट})} + \frac{1}{2}\, O_2(g) \rightarrow CO(g);\ \Delta_r H^\ominus = ?$$

इस अभिक्रिया के लिए एंथैल्पी परिवर्तन का मापन सीधे नहीं किया जा सकता है। यद्यपि ग्रेफाइट की $O_2(g)$ की सीमित मात्रा के साथ अभिक्रिया करने पर $CO(g)$ मुख्य उत्पाद होती है किंतु कुछ $CO_2(g)$ भी सदैव बनती है। $O_2(g)$ के अधिक्य में निम्नलिखित अभिक्रियाएं पूर्ण हो जाती है, अतः इनके लिए $\Delta_r H^\ominus$ का मान प्रयोग द्वारा निकाला गया है।

$$C_{(\text{ग्रेफाइट})} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g);\quad \Delta_r H^\ominus = -393.5\ \text{kJ mol}^{-1} \ (\text{क})$$

$$CO(g) + \frac{1}{2}\, O_2(g) \rightarrow CO_2(g);\quad \Delta_r H^\ominus = -283.0\ \text{kJ mol}^{-1} \ (\text{ख})$$

यहां, हमें इन दोनों अभिक्रियों को इस प्रकार जोड़ना है ताकि हमें ऐच्छिक अभिक्रिया प्राप्त हो जाए। हम $CO(g)$ का एक मोल दाहिने तरफ चाहते है अतः समीकरण (ख) को उल्टा लिखते हैं। ऐसा करने पर ऊष्मा की निर्मुक्त की जगह ऊष्मा अवशोषित होती है अतः हमें $\Delta_r H^\ominus$ के चिहन् को बदलना पड़ता है। इस प्रकार प्राप्त समीकरण (ग) को समीकरण (क) में जोड़कर, समीकरण के दोनों तरफ समान स्पीसीज के बराबर-बराबर मोलों को निरस्त कर हम अपनी ऐच्छिक अभिक्रिया का समीकरण प्राप्त कर लेते हैं। (चित्र 5.8 देखिए),

$$C_{(\text{ग्रेफाइट})} + O_2(g) \rightarrow \cancel{CO_2}(g);\quad \Delta_r H^\ominus = -393.5\ \text{kJ mol}^{-1} \quad (a)$$

$$\cancel{CO_2}(g) \rightarrow + CO(g)\ \frac{1}{2}\, O_2(g);\quad \Delta_r H^\ominus = -(-283.0\ \text{kJ mol}^{-1})\,(c)$$

$$C_{(\text{ग्रेफाइट})} + \frac{1}{2}\, O_2(g) \rightarrow CO(g);\quad \Delta_r H^\ominus = -110.5\ \text{kJ mol}^{-1}$$

चित्र 5.8 अभिक्रिया $C_{(\text{ग्रेफाइट})} + \frac{1}{2}\, O_2(g) \rightarrow CO(g)$; के लिए एंथैल्पी प्रदर्शन। प्रत्येक पद में $\Delta_r H^\ominus$ का मान प्रत्येक पदार्थ की दर्शाई गई मोल संख्या के संदर्भ में है।

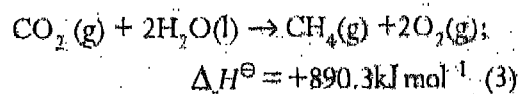
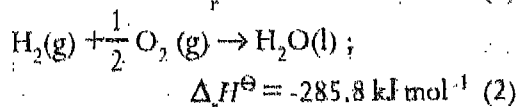
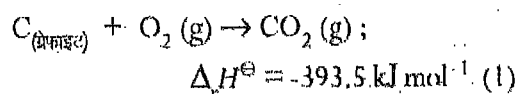
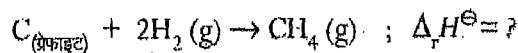
उदाहरण 5.4

नीचे दिए गए ऊष्म-रासायनिक समीकरणों की सहायता से 298K पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए $\Delta_r H^\ominus$ का मान ज्ञात कीजिए

$$C_{(\text{ग्रेफाइट})} + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g);\quad \Delta_r H^\ominus = ?$$

$$C_{(\text{ग्रेफाइट})} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g);\quad \Delta_r H^\ominus = -393.5\ \text{kJ mol}^{-1} \ (1)$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}\, O_2(g) \rightarrow H_2O(l);\quad \Delta_r H^\ominus = -285.8\ \text{kJ mol}^{-1} \ (2)$$

$$CO_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow CH_4(g) + 2O_2(g);\quad \Delta_r H^\ominus = +890.3\ \text{kJ mol}^{-1} \ (3)$$

हल

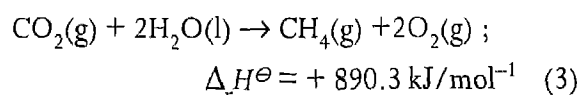
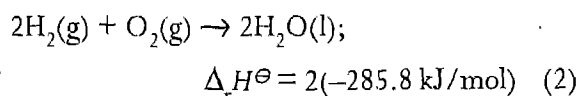
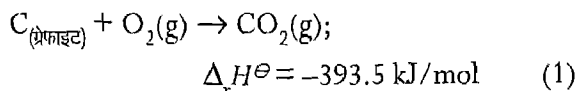
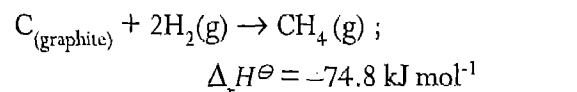
यहां हम एक मोल $C_{(ग्रेफाइट)}$ अभिकारक के रूप में चाहते हैं अतः हम समीकरण (1) मूल रूप में लिखते हैं, 2 मोल $H_2(g)$ अभिकारक चाहते हैं अतः समीकरण (2) को 2 से गुणा करते हैं, तथा एक मोल मेथेन $CH_4(g)$ उत्पाद के रूप में चाहते हैं, अतः समीकरण (3) को उसी रूप में लिखते हैं।

$$C_{(ग्रेफाइट)} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g); \quad \Delta_r H^\ominus = -393.5 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l); \quad \Delta_r H^\ominus = 2(-285.8 \text{ kJ/mol}) \quad (2)$$

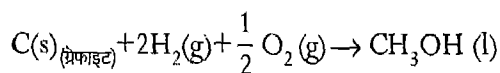
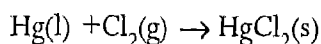
$$CO_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow CH_4(g) + 2O_2(g); \quad \Delta_r H^\ominus = +890.3 \text{ kJ/mol}^{-1} \quad (3)$$

उपरोक्त तीनों समीकरणों को जोड़ने पर

$$C_{(graphite)} + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g); \quad \Delta_r H^\ominus = -74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5.9 मानक संभवन एंथैल्पी

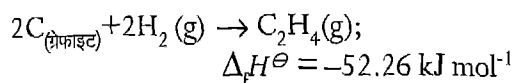
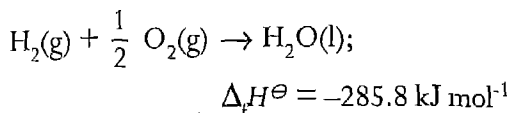
संभवन अभिक्रिया वह है जिसमें किसी पदार्थ के एक मोल को किसी विनिर्दिष्ट ताप एवं 1 bar पर उसके अवयवी तत्त्वों के सर्वाधिक स्थाई रूपों से प्राप्त किया जाता है। उदाहरणार्थ,

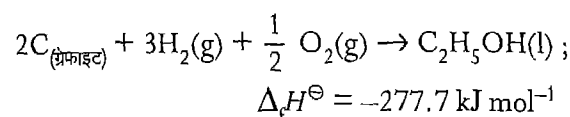
$$Hg(l) + Cl_2(g) \rightarrow HgCl_2(s)$$

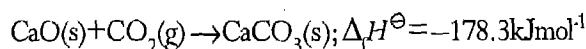
$$C(s)_{(ग्रेफाइट)} + 2H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$$

यहां मरक्यूरिक क्लोराइड एवं मेथिल ऐल्कोहॉल को उनके ही अवयवों, जो अपने सर्वाधिक स्थाई रूप में हैं, से प्राप्त किया गया है।

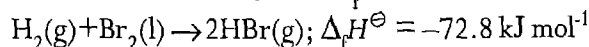
किसी यौगिक के एक मोल को उसके ही तत्त्वों, जो मानक अवस्था में लिए गए हों, से प्राप्त करने पर होने वाली मानक एंथैल्पी परिवर्तन को उसकी मानक मोलर संभवन एंथैल्पी $\Delta_f H^\ominus$ कहा जाता है। यहां पादांक 'f' दर्शाता है कि संबंधित यौगिक का 1 मोल उसके तत्त्वों, जो मानक अवस्था में हैं, से प्राप्त किया गया है। नीचे कुछ अभिक्रियाए उनकी मानक संभवना मोलर एंथैल्पी के साथ दी गई है:

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l); \quad \Delta_f H^\ominus = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$2C_{(ग्रेफाइट)} + 2H_2(g) \rightarrow C_2H_4(g); \quad \Delta_f H^\ominus = -52.26 \text{ kJ mol}^{-1}$$

इसी प्रकार, ग्रेफाइट (कार्बन की मानक अवस्था) गैसीय हाइड्रोजन एवं आक्सीजन के साथ 298K तथा एक bar दाब पर संयोग कर एक मोल द्रव एथिल ऐल्कोहॉल बनाता है तो $\Delta_f H^\ominus$ (C_2H_5OH) के लिए ऊष्म-रासायनिक समीकरण निम्नानुसार व्यक्त किया जाता है:

$$2C_{(ग्रेफाइट)} + 3H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(l); \quad \Delta_f H^\ominus = -277.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

यह समझना महत्वपूर्ण है कि मानक मोलर संभवन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$, $\Delta_r H^\ominus$ का ही एक विशेष प्रसंग है जहां एक मोल यौगिक को उसके तत्त्वों से प्राप्त किया जाता है जैसा कि उपरोक्त तीनों समीकरणों में हैं, जहां जल, ऐथेन एवं ऐथेनॉल प्रत्येक का एक मोल प्राप्त किया गया है। इसके विपरीत, नीचे दी गई ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया में एंथैल्पी परितर्वन कैल्शियम कार्बोनेट की संभवन एंथैल्पी नहीं है क्योंकि यहां कैल्शियम कार्बोनेट दूसरे यौगिकों से प्राप्त हुआ है न कि उसके तत्त्वों से।

$$CaO(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s); \Delta_f H^\ominus = -178.3 \text{ kJmol}^{-1}$$

नीचे दी गई अभिक्रिया में भी एंथैल्पी परिवर्तन $HBr(g)$ के लिए मानक संभवन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$ नहीं है।

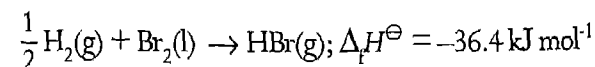
$$H_2(g) + Br_2(l) \rightarrow 2HBr(g); \Delta_f H^\ominus = -72.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

यहां एक मोल के स्थान पर 2 मोल उत्पाद प्राप्त हो रहा है, अतः

$$\Delta_r H^\ominus = 2\Delta_f H^\ominus$$

संतुलित समीकरण में सभी गुणकों को 2 से भाग देने पर

$$\Delta_f H^\ominus = -36.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

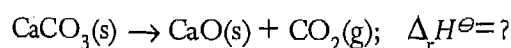
अतः $HBr(g)$ की संभवन एंथैल्पी के लिए समीकरण इस प्रकार लिखा जाता है:

$$\frac{1}{2} H_2(g) + Br_2(l) \rightarrow HBr(g); \Delta_f H^\ominus = -36.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

एकक 5.2 में कुछ सामान्य पदार्थो के लिए मानक संभवन एंथैल्पी के मान दिए गए हैं।

सारणी 5.2 कुछ चुने हुए पदार्थों की 298K पर मानक मोलर संभवन एंथैल्पी, ($\Delta_f H^{\ominus}$)

पदार्थ	$\Delta_f H^{\ominus}$ / kJ mol^{-1}	पदार्थ	$\Delta_f H^{\ominus}$ / kJ mol^{-1}
Al_2O_3(s)	−1675.7	HI (g)	+26.48
$BaCO_3$(s)	−1216.3	KCl(s)	−436.74
Br_2(l)	0	KBr(s)	−393.8
Br_2(g)	+30.91	MgO(s)	−601.70
$CaCO_3$(s)	−1206.92	$Mg(OH)_2$(s)	−924.54
C (डायमण्ड)	+ 1.89	NaF(s)	−573.65
C (ग्रेफाइट)	0	NaCl(s)	−411.15
CaO(s)	−635.09	NaBr(s)	−361.06
CH_4(g)	−74.81	NaI(s)	−287.78
C_2H_4(g)	+52.26	NH_3(g)	−46.11
CH_3OH(l)	−238.66	NO(g)	+90.25
C_2H_5OH(l)	−277.69	NO_2(g)	+33.18
C_6H_6(l)	+49.03	PCl_3(l)	−319.70
CO(g)	−110.525	PCl_5(s)	−443.5
CO_2(g)	−393.51	SiO_2(s)क्वार्टज	−910.94
C_2H_6(g)	−84.68	$SnCl_2$(s)	−325.1
Cl_2(g)	0	$SnCl_4$(l)	−511.3
C_3H_8(g)	−103.2	SO_2(g)	−296.83
n−C_4H_{10}(g)	−888.0	SO_3(g)	−395.72
HgS(s)red	−58.2	SiH_4(g)	+34
H_2(g)	0	$SiCl_4$(g)	−657.0
H_2O(g)	−241.82	C(g)	+715.0
H_2O(l)	−285.83	H(g)	+218.0
HF(g)	−271.1	Cl(g)	+121.0
HCl(g)	92.30		
HBr(g)	−36.40		

परिपाटी (Convention) के अनुसार, किसी तत्त्व की मानक अवस्था में मानक संभवन एंथैल्पी $\Delta_f H^{\ominus}$ शून्य मानी गई है। मान लिजिए कि आप एक रासायनिक इंजीनियर हैं तथा जानना चाहते हैं कि कैल्शियम कार्बोनेट को चूना (lime, Cao) तथा CO_2 में वियोजित करने के लिए कितनी ऊष्मा की आवश्यकता होगी, जब सभी पदार्थ अपनी मानक अवस्था में हैं।

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g); \quad \Delta_r H^{\ominus} = ?$$

यहां हम मानक संभवन एंथैल्पी का प्रयोग कर अभिक्रिया के लिए एंथैल्पी परिवर्तन की गणना कर सकते हैं। एंथैल्पी परिवर्तन की गणना के लिए निम्नलिखित सामान्य समीकरण का प्रयोग किया जा सकता है।

$$\Delta_r H^{\ominus} = \Sigma\,[a\Delta_f H^{\ominus}\ (\text{उत्पाद})] - \Sigma[b\Delta_f H^{\ominus}\ (\text{अभिकारक})]$$

जहां a एवं b संतुलित समीकरण में गुणांक हैं। आइए, उपरोक्त समीकरण का उपयोग कैल्शियम कार्बोनेट के वियोजन के लिए करें। यहां गुणांक a तथा b का मान 1 है। अतः

$$\Delta_r H^{\ominus} = a\Delta_f H^{\ominus}\,[CaO(s)] + a\Delta_f\, H^{\ominus}[CO_2)(g)] - b\Delta_f H^{\ominus}\,[CaCO_3(s)]$$

$$= 1(-635.1\ \text{kJ mol}^{-1}) + 1(-293.5\ \text{kJ mol}^{-1} - 1(-1206.9\ \text{kJ mol}^{-1})$$

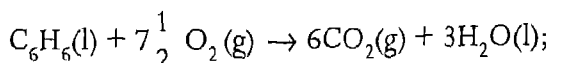
$$= 178.3\ \text{kJ mol}^{-1}$$

इस प्रकार हम देखते हैं कि कैल्शियम कार्बोनेट का वियोजन ऊष्माशोषी है तथा ऐच्छिक उत्पाद प्राप्त करने के लिए आपको इसे गर्म करना पड़ेगा।

उदाहरण 5.5
एक मोल बेंजीन का दहन एक वायुमंडल दाब एवं 298K पर किया जाता है दहन के उपरांत $CO_2(g)$ एवं $H_2O(l)$ के साथ 3267.0 kJ ऊष्मा प्राप्त होती है बेंजीन की मानक संभवन एंथैल्पी, की गणना कीजिए।

हल:

एक मोल बेंजीन का दहन इस प्रकार होता है :

$$C_6H_6(l) + 7\frac{1}{2}\ O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 3H_2O(l);$$

$$\Delta_r H^\ominus = -3267.0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\ominus = \Delta_c H^\ominus = \Sigma[a\Delta_f H^\ominus$ (उत्पाद)] $- \Sigma[b\Delta_f H^\ominus$ (अभिकारक)

या $-3267.0\ \text{kJmol}^{-1} = \{6(\Delta_f H^\ominus(CO_2(g)) +$
$3\{\Delta_f H^\ominus(H_2O(l))\} - 1(\Delta_f H^\ominus(C_6H_6(l) - 7\frac{1}{2}(\Delta_f H^\ominus(O_2(g)\}$

सारणी 5.2 का प्रयोग करने पर

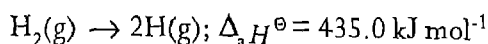
$-3267\ \text{kJ mol}^{-1} = (6)\ (-393.5\ \text{kJmol}^{-1}) +$
$3\ (-285.83\ \text{kJ mol}^{-1})\ \ - \{1(\Delta_f H^\ominus(C_6H_6(l)\} - O$

या $\Delta_f H^\ominus\ C_6H_6(l) = [6(-393.5) + 3(-285.83) + 3267.0]\ \text{kJ mol}^{-1})$

$= [-2361.0 - 857.49 + 3267.0]\ \text{kJ mol}^{-1}$
$= 48.51\ \text{kJ mol}^{-1}$

5.10 आबंध एंथैल्पी

रासायनिक अभिक्रियाओं में रासायनिक आंबंध टूटते एवं बनते हैं। आबंध टूटने में ऊर्जा खर्च होती है, जब कि आबंध के बनने में ऊर्जा निर्मुक्त होती हैं। अभिक्रिया की ऊष्मा को रासायनिक आबंध के टूटने एवं बनने में होने वाले ऊर्जा परिवर्तन से जोड़ा जा सकता है। हमें इसके लिए ΔU का प्रयोग करना चाहिए। भौतिक रसायन के क्षेत्र में उष्म-रसायन के महत्वपूर्ण योगदानों में से एक यह है कि इससे आबंध एंथैल्पी एवं परमाणुओं के बनने की संभवन एंथैल्पी के मान ज्ञात किए जा सके हैं। नीचे दी गई अभिक्रिया के लिए 298K पर आंबंध एंथैल्पी 435.0 kJ mol^{-1} है।

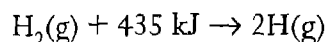
$$H_2(g) \rightarrow 2H(g);\ \Delta_a H^\ominus = 435.0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

इसी अभिक्रिया के लिए संगत आबंध ऊर्जा का मान 430.0 KJmol^{-1}है। इस प्रकार यह देखा जा सकता है कि इन दोनों मानों में थोड़ा अंतर है तथा प्रायः इनका उपयोग एक दूसरे के स्थान पर किया जाता है। वास्तव में आबंध वियोजन ऊर्जा 0 K पर स्पेक्ट्रमी विधियों से प्राप्त की जाती है तथा $\Delta_a H^\ominus$ एवं $\Delta H^\ominus$ की किसी भी दूसरे ताप पर मान गणना ऊष्माधारिता एवं $p\Delta V$ पदो के योगदान को ध्यान में रख कर की जाती है।

आबंध एंथैल्पी धारणा बहुत महत्वपूर्ण हैं क्योंकि पुराने आबंधों के टूटने एवं नए आबंधों के बनने के कारण ही अभिक्रिया एंथैल्पी उत्पन्न होती है। यदि हमें विभिन्न आबंध एंथैल्पी ज्ञात हों तो हम गैसीय अवस्था में अभिक्रिया एंथैल्पी का पूर्वानुमान लगा सकते हैं।

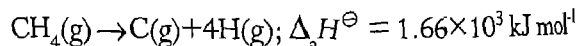
आबंध एंथैल्पी ऊर्जा की वह मात्रा है जो किसी गैसीय सहसंयोजक पदार्थ के एक मोल में उपस्थित आबंधों को तोड़कर गैसीय अवस्था में उत्पाद बनाने के लिए आवश्यक है।

जैसा कि ऊपर दर्शाया गया है, H_2 के लिए आबंध एंथैल्पी 435. kJ mol^{-1} है।

इस ऊष्माशेषी अभिक्रिया (क्योंकि $\Delta_a H^\ominus$ धनात्मक है) को निम्न प्रकार से भी लिखा जा सकता है :

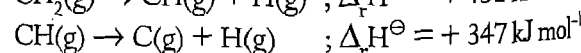
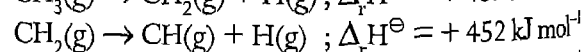
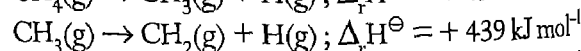
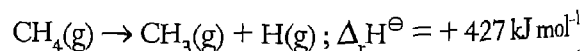
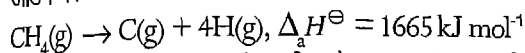
$$H_2(g) + 435\ \text{kJ} \rightarrow 2H(g)$$

द्विपरमाणुक अणुओं (उदाहरणार्थ, H_2, Cl_2, O_2 आदि) की आबंध ऊर्जा उनकी वियोजन ऊर्जा के बराबर होती है। गैसीय समनाभिकीय परमाणुओं के बीच आबंध के टूटने पर होने वाला परिवर्तन आबंध की वियोजन ऊर्जा कहलाता है।

यह देखा जा सकता है कि उपरोक्त अभिक्रिया में आबंध एंथैल्पी का मान गैसीय हाइड्रोजन परमाणु की संभवन एंथैल्पी के मान का दो गुना होता है। सारणी 5.3 में कुछ आबंध एंथैल्पियों के मान दिए गए हैं। आइए अब मेथेन (CH_4) जैसे बहुपरमाणु अणु की चर्चा करें। इसकी परमाणवीकरण अभिक्रिया के लिए संपूर्ण ऊष्म-रासायनिक समीकरण नीचे दिया गया है।

$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g);\ \Delta_a H^\ominus = 1.66\times10^3\ \text{kJ mol}^{-1}$$

मेथेन में हाइड्रोजन के सभी चारों परमाणु एक समान हैं इसलिए मेथेन अणु में सभी C-H आबंधों की आबंध-दूरी एवं आबंध ऊर्जा भी एक समान है। तथापि प्रत्येक C-H बंध को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा भिन्न भिन्न है जो नीचे गई है।

$$CH_4(g) \rightarrow CH_3(g) + H(g)\ ;\ \Delta_r H^\ominus = +427\ \text{kJ mol}^{-1}$$
$$CH_3(g) \rightarrow CH_2(g) + H(g)\ ;\ \Delta_r H^\ominus = +439\ \text{kJ mol}^{-1}$$
$$CH_2(g) \rightarrow CH(g) + H(g)\ ;\ \Delta_r H^\ominus = +452\ \text{kJ mol}^{-1}$$
$$CH(g) \rightarrow C(g) + H(g)\ ;\ \Delta_r H^\ominus = +347\ \text{kJ mol}^{-1}$$

जोड़ने पर

$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g), \Delta_a H^\ominus = 1665 \text{ kJ mol}^{-1}$

अतः CH_4 में C - H आबंध की औसत आबंध ऊर्जा

$$CH_4 = \frac{1}{4}\ (\Delta_a H^\ominus) = ¼\ (1665 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$416 \text{ kJmol}^{-1}$$

इस प्रकार मेथेन में C-H आबंध की औसत एंथैल्पी 416 $kJ\ mol^{-1}$ है। यह पाया गया है कि विभिन्न यौगिकों जैसे $CH_3\ CH_2Cl$, CH_3NO_2 आदि में C-H आबंध औसत एंथैल्पी मान एक दूसरे से थोड़ा भिन्न होता है। किंतु इन मानों में अधिक अंतर नहीं होता है। हेस के नियम का उपयोग कर आबंध एंथैल्पी की गणना की जा सकती है तथा इस प्रकार एंथैल्पी की सारणी उपलब्ध है। हेस के नियम का एक विशेष अनुप्रयोग आबन्ध एंथैल्पी मानों की सहायता से अभिक्रिया की मानक एंथैल्पी का आकलन करना है। गैस प्रावस्था वाली अभिक्रिया में, अभिक्रिया की मानक एंथैल्पी, $\Delta_r H^\ominus$ क्रियाकरकों एवं क्रियाफलों की आबंध एंथैल्पी से निम्नानुसार संबंधित है

$\Delta_r H^\ominus$ = Σ **अभिकारकों की आबंध एंथैल्पी** - Σ **उत्पादों की आबंध एंथैल्पी**

यह संबंध उस समय विशेषकर उपयोगी होता है जब $\Delta_f H^\ominus$ का आवश्यक मान ज्ञात न हो। किसी अभिक्रिया का नेट एंथैल्पी परितर्वन उस अभिक्रिया में, अभिकारक अणुओं के सभी आबंधों को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा एवं उत्पादों के अणुओं के सभी आबंधों को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा का अंतर होती है। ध्यान रहे कि यह संबंध करीब करीब सही है एवं उसी समय लागू होगा जब अभिक्रिया में सभी पदार्थ (अभिकारक एवं उत्पाद) गैसीय अवस्था में हों।

सारणी 5.3 (क)

कुछ एकल आबंधों के औसत एंथैल्पी मान (kJ में प्रतिमोल आबंधों के लिए)

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
436	414	389	464	569	293	318	339	431	368	297	H
	347	293	351	439	289	264	259	330	276	238	C
		159	201	272	-	209	-	201	243?	-	N
			138	184	368	351	-	205	-	201	O
				159	540	490	327	255	197?	-	F
					176	213	226	360	289	213	Si
						213	230	331	272	213	P
							213	251	213	-	S
								243	218	209	Cl
									192	180	Br
										151	I

सारणी 5.3 (ख)

कुछ औसत बहुआबंध एंथैल्पी मान ($kJ\ mol^{-1}$ में)

N = N	418	C = C	611	O = O	498
N ≡ N	946	C ≡ C	837		
C = N	615	C ≡ O	741		
C ≡ N	891	C ≡ O	1070		

उदाहरण 5.6

अभिक्रिया $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$ के लिए एंथैल्पी परिवर्तन का मान सारणी 5.3 (क) में दिए गए आंबध ऊर्जा मानों का उपयोग करते हुए निकालिए।

हल

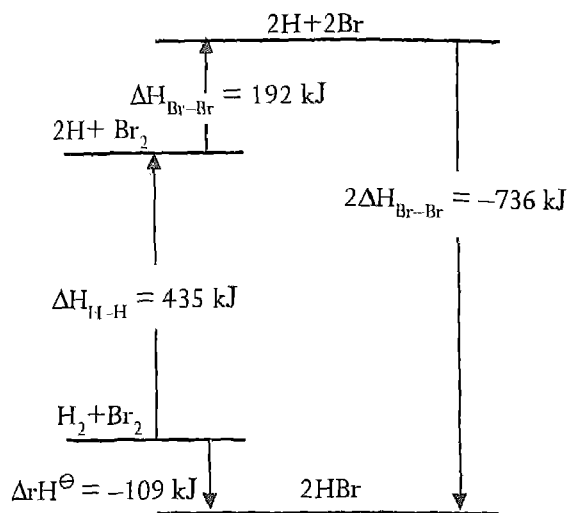
हमने ऊपर देखा है कि

$\Delta_r H^\ominus$ = Σआबंध एंथैल्पी अभिकारकों की – Σआबंध–एंथैल्पी (उत्पादों की)

$$= \left[H^\ominus_{H-H} + H^\ominus_{Br-Br}\right] - 2\left[H^\ominus_{H-Br}\right]$$

$$= (435\ kJ\ mol^{-1} + 192\ kJ\ mol^{-1}) - (2 \times 368\ kJ\ mil^{-1})$$

$$= 627\ mol^{-1} - 736\ kJ\ mol^{-1} = -109\ kJ\ mol^{-1}$$

इन संबंधों का व्यवस्थित रूप चित्र 5.9 में दिया गया है विभिन्न प्रकार के मानक एंथैल्पी परिवर्तनों का सारांशीकरण सारणी 5.4 में किया गया है।

चित्र 5.9 गैसीय प्रावस्था अभिक्रिया $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$ के लिए आबंध एंथैल्पियों के बीच संबंध का व्यवस्थित प्रदर्शन

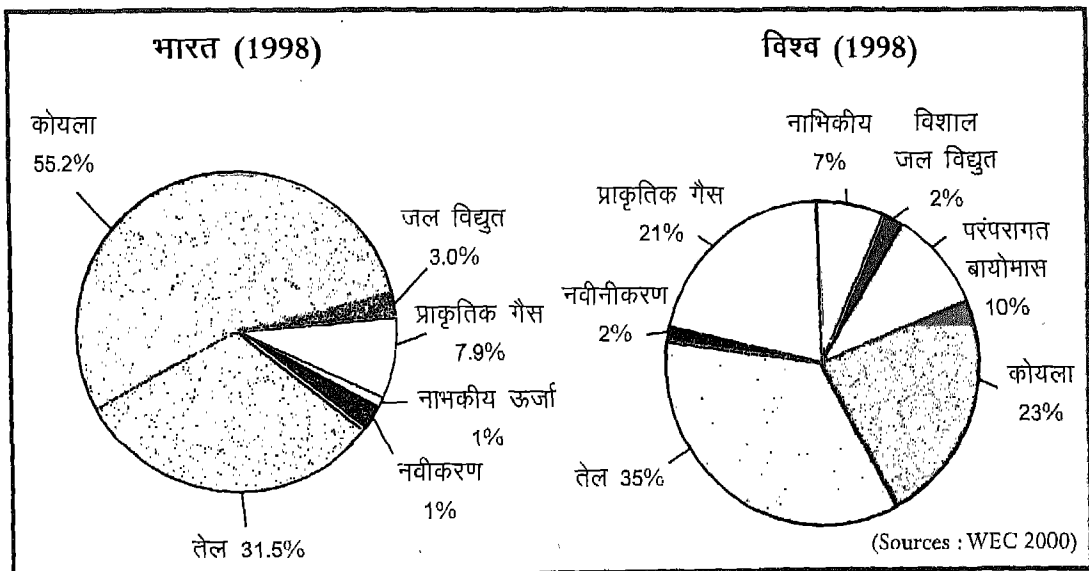
सारणी 5.4 विशेष प्रकार के मानक एंथैल्पी परिवर्तनों के कुछ उदाहरण

नाम	संकेत	एंथैल्पी से संबंधित प्रक्रम का विवरण	प्रक्रम के उदाहरण
संभवन एंथैल्पी	$\Delta_f H^\ominus$	अपने तत्वों से एक मोल यौगिक की प्राप्ति	$Na(s) + \frac{1}{2} Cl_2(g) \rightarrow NaCl(s)$
दहन एंथैल्पी	$\Delta_c H^\ominus$	ऑक्सीजन में एक मोल ईंधन का जलना	$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$
उदासीनीकरण एंथैल्पी	$\Delta_n H^\ominus$	अम्ल एवं क्षार के उदासीनीकरण से एक मोल जल का बनना	$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow CH_3COONa(aq) + H_2O(l)$
आयनन एंथैल्पी	$\Delta_i H^\ominus$	एक मोल परमाणुओं का आयनन (सभी स्पीसीज गैसीय अवस्था में)	$K(g) \rightarrow K^+(g) + e^-$ (प्रथम आयनन एंथैल्पी)
इलेक्ट्रान ग्रहण एंथैल्पी $\Delta_{eg} H^\ominus \approx$ इलेक्ट्रान बंधुता	$\Delta_{eg} H^\ominus$	एक मोल ऋणायनों का बनना (सभी स्पीसीज गैस प्रावस्था में)	$Cl(g) + e^- \rightarrow Cl^-(g)$
जालक एंथैल्पी	$\Delta_l H^\ominus$	एक मोल क्रिस्टल का विलगित गैसीय कणों में पृथक्करण	$K^+Cl^-(s) \rightarrow K^+(g) + Cl^-(g)$
आबंध वियोजन एंथैल्पी (किसी विशिष्ट आबंध A-B हेतु	$\Delta H^\ominus_{(A-B)}$	एक मोल आबंधो का टूटना (सभी स्पीसीज गैसीय अवस्था में)	$HCl(g) \rightarrow H(g) + Cl(g)$
परमाणुकरण एंथैल्पी	$\Delta_a H^\ominus$	एक मोल पदार्थ का अपने विलगित गैसीय परमाणुओं में टूटना	$Na(s) \rightarrow Na(g)$
गलन एंथैल्पी	$\Delta_{fus} H^\ominus$	स्थिर ताप पर ठोस से एक मोल द्रव का बनना	$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$
वाष्पन एंथैल्पी	$\Delta_{Vap} H^\ominus$	स्थिर ताप पर द्रव से एक मोल वाष्प का बनना	$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$

5.11 ऊर्जा के स्रोत

5.11.1 ऊर्जा के परंपरागत एवं वैकल्पिक स्त्रोत

पिछले खंड में हमने देखा है कि ईंधन के दहन से ऊष्मा के रूप में ऊर्जा प्राप्त होती है जिसका उपयोग वाहनों को चलाने, विद्युत उत्पादन, भोजन पकाने एवं अन्य कई कामों में किया जाता है। साधारणतया, जीवाश्मी ईंधन जैसे कोयला, पेट्रोलियम उत्पाद, तथा प्राकृतिक गैस इस काम में प्रयोग में लाए जाते हैं तथा ये परंपरागत ईंधन कहलाते हैं। परमाणु नाभिक, जल (hydro) तथा वायु जैसे स्त्रोतों से ऊर्जा के उत्पादन में भारत में प्रगति हुई है फिर भी कुल ऊर्जा की खपत का 90% भाग जीवाश्मी ईंधन से प्राप्त होता है। भारत और विश्व में प्राथमिक ऊर्जा की खपत के प्रतिरूप को चित्र 5.10 में दर्शाया गया है। बीसवीं सदी के मध्य में तेल उत्पादक देशों द्वारा पेट्रोलियम की कीमतों में अचानक वृद्धि करने से विश्व के उन देशों, की आर्थिक गतिविधियां लड़खड़ा गईं जो आयातित पेट्रोलियम एवं पेट्रोलियम उत्पादों पर ही अधिकतर आश्रित थे, जीवश्मी इंधनों पर आधारित आर्थिक गतिविधियों के कारण उत्सर्जित ग्रीनहाउस गैसों द्वारा बढ़ते हुए वायुमंडलीय प्रदूषण से विश्व के ताप का बढ़ना, समुद्र के जल स्तर में वृद्धि एवं मौसम में परितर्वन की धमकी (threat) भी हमारे समक्ष हैं। इन सबसे इस मत को बल मिला है कि जीवश्मी ईंधनों पर आधारित आर्थिक विकास के प्रक्रम (Process) को बहुत समय तक जारी नहीं रखा जा सकता है। "खपत की वर्तमान दर पर विश्व से जीवाश्मी ईंधन कुछ समय में खत्म हो जाएंगे" इस अनुमान के परिपेश्य में उक्त कथन और भी सत्य है। इस प्रकार अब यह बहुतायत से सोचे जाने लगा है कि अनियंत्रित अपार जनसंख्या की ऊर्जा नवीनीकरण योग्य जरूरतों को पूरा करने के लिए वैकल्पिक स्त्रोतों (गैर पारंपरिक स्त्रोत) की ओर बदलाव में और अधिक विलंब करना संभव नहीं है। पर्यावरणीय समस्याओं से चिंतित होकर विकसित देशों ने अपनी ऊर्जा की जरूरतों को पूरा करने के लिए नवीनीकरण योग्य स्रोतों के उपयोग की भागीदारी बढ़ाने के अपने प्रयास तेज भी कर दिए हैं।

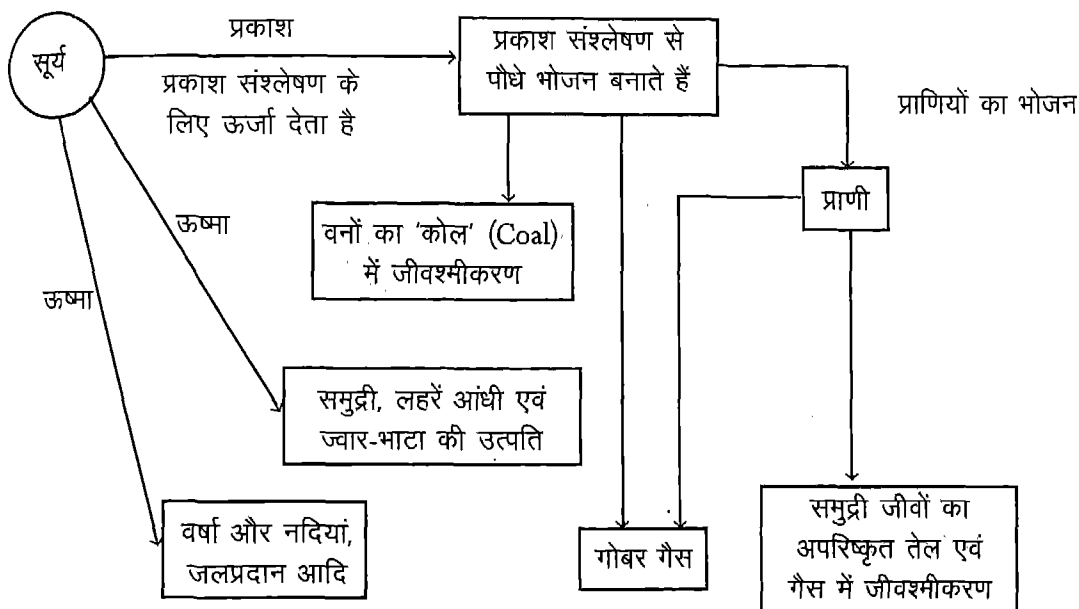
इस दिशा में प्रयत्नों में वृद्धि करने के लिए भारत में अपरंपरागत ऊर्जा स्त्रोत (Non-Conventional energy sources) का एक अलग मंत्रालय है। सन् 1950 में, भारतीय वैज्ञानिकों ने भोजन पकाने एवं जल को गर्म करने के लिए सौर ऊर्जा के उपयोग के बारे में सोचा। उनके द्वारा विकसित युक्तियां तकनीकी रूप से पुख्ता थीं किंतु उस समय सस्ते तेलों के परिदृश्य में जीवाश्मी ईंधनों पर आधारित परंपरागत तंत्र की तुलना में इन्हें आर्थिक रूप से स्वीकार्य (viable) नहीं पाया गया किंतु, सन् 1970 के तेल सद्मा (oil Shock) एवं बढ़ती हुई पर्यावर्णीय चिंताओं ने इन युक्तियों में पुनः रूचि पैदा की। इस प्रकार ऊर्जा उत्पादन

चित्र 5.10

की कुल स्थापित क्षमता में नवीनीकरण योग्य स्त्रोतों का योगदान सतत बढ़ रहा है। 31 दिसंबर, 2000 की स्थिति में नवीनीकरण योग्य ऊर्जा स्रोतों से उत्पन्न ऊर्जा 3000 मेगावाट तक पहुंच गई है जो कुल ग्रिड क्षमता का 3% है। इसके लिए सौर, वायु, बायोमास (biomas), औद्योगिक अपशिष्ट पदार्थ तथा छोटी जल विद्युत (hydro) परियोजनाओं जैसे लगभग सभी स्त्रोतों का प्रयोग किया जा रहा है। विभिन्न नई एवं नवीकरण योग्य (renewable) ऊर्जा युक्तियों (NRSE) संबंधी क्षमता एवं उपलब्धियों को सारणी 5.5 में दर्शाया गया है।

5.11.2 सूर्य-ऊर्जा के प्राथमिक स्रोत के रूप में

सूर्य, ऊर्जा का चरम स्त्रोत है। यह चित्र 5.11 से स्पष्ट है। माना जाता है तारों में नाभिक संलयन (fussion) की प्रक्रिया द्वारा तत्त्वों का निर्माण कई पदों में हाइड्रोजन से हुआ है। (इकाई 10 देखिए)। इस संदर्भ में अपने चारों तरफ हम जो भी देखते हैं जिसमें हम स्वयं एवं सबसे भारी तत्त्व यूरेनियम, जिसे हम नाभिक ईंधन के रूप में प्रयोग करते हैं, सम्मलित इसी तारा धूल की देन हैं। अतः साधारणतः, तारे (तथा विशेषतः सूर्य) हमारी संपूर्ण ऊर्जा के चरम स्त्रोत हैं।

सारणी 5.5 भारत की 31 अगस्त, 2001 को अपरंपरागत ऊर्जा स्रोतों के विभिन्न कार्यक्रम के अंतर्गत नवीनीकरण योग्य (renewable) ऊर्जा क्षमता एवं उपलब्धियां

क्रमांक	स्रोत	लगभग क्षमता	उपलब्धि
1.	बायोगैस संयम (संख्या)	120 लाख	32.2 लाख
2.	उन्नत चूल्हा (संख्या)	1200 लाख	33.61 लाख
3.	(क) बायोमास ऊर्जा	19500 MW	343 MW
	(ख) बायोमास गैसीफायर	–	41.0 MW
4.	सौर फोटो वोल्टाइक	20 MW / Km^2	
	(i) सड़कों की सौरीय प्रकाश व्यवस्था	–	41403
	(ii) गृह–प्रकाश तंत्र	–	159,000
	(iii) सौर लालटेन	–	368,000
	(iv) SPV ऊर्जा संयंत्र	–	1132kW$_p$
5.	सौर गर्म पानी तंत्र	300 लाख m^2 कलेक्टर क्षेत्र	5,90,000 m^2 कलेक्टर क्षेत्र
6.	सौर कुकर		510,000
7.	सौर P V पंप		4204
8.	सौर फोटोवोल्टाइक ऊर्जा		1.74 MW
9.	पवन ऊर्जा	45,000 MW	1367 MW
10.	लघु जल विद्युत संयंत्र (25 MW तक)	15,000 MW	1398 MW
11.	वायु पंप		714
12.	मिश्रित संयंत्र		101.5 kW
13.	अपशिष्ट से ऊर्जा पुनः प्राप्ति	1700 MW	16.2 MW
14.	बैटरी चालित वाहन (संख्या)		240
	(kW$_p$ किलोवाट पीक)		

चित्र 5.11 सूर्य प्राथमिक ऊर्जा स्रोत के रूप में

सारांश

रसायन में, ऊष्मागतिकी की एक बहुत अहम भूमिका है क्योंकि रासायनिक अभिक्रियाओं में ऊर्जा परितर्वन बहुत महत्वपूर्ण हैं। रासायनिक प्रक्रमों में ऊष्मा (q) उत्पन्न होती है जिसका एक अंश कार्य (w) में परिवर्तित किया जा सकता है। ये राशियां ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम $(\Delta U = q + w)$ द्वारा एक दूसरे से संबंधित है:

ऊष्मा तथा कार्य दोनों ही परिवर्तन के ढंग पर निर्भर करते हैं तथा इस प्रकार वे अवस्था फलन नहीं हैं। यह समझना महत्वपूर्ण है कि हम ऊष्मा का केवल एक स्थान से दूसरे स्थान तक स्थानांतरण देख सकते हैं। ऊष्मा स्थानांतरण से ताप परिवर्तन होता है जिसका परिमाण पदार्थ की ऊष्मा-धरिता (C) पर निर्भर करता है। $(q = nC\Delta T,)$ ऊष्मा प्रवाह एवं ताप परितर्वन के बीच यही संबंध कैलोरीमितीय मापनों का कार्यकारी समीकरण है। जब कोई बल विस्थापन करता है तो कार्य होता है। स्थिर बाह्य दाब के विपरीत प्रसार कार्य, $w = P_{ex}\Delta V_{\text{निकाय}}$ समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है। जब निकाय का आयतन स्थिर रहता है तो कोई प्रसार कार्य नहीं होता है। इन परिस्थितियों में, अवशोषित ऊष्मा तथा ऊर्जा परिवर्तन बराबर होते जाते हैं; $\Delta U = q_v$ एंथैल्पी परिवर्तन भी हमारे द्वारा चुने गए पथ पर निर्भर नहीं है और इसलिए एंथैल्पी (H) एक अवस्था फलन है। अधिकांश रासायनिक प्रक्रमों में, दाब स्थिर होता है किंतु आयतन नहीं तथा इन प्रक्रमों में एंथैल्पी एक उपयोगी फलन हैं। एंथैल्पी को $H = U + pV$ द्वारा परिभाषित करते हैं।

स्थिर दाब पर, ऊष्मा प्रवाह द्वारा एंथैल्पी परिवर्तन $\Delta H = q_p$ सीधे ज्ञात किया जा सकता है। बहुत सी रासायनिक अभिक्रियाओं में, जिनमें गैसें न हों तो, एंथैल्पी परिवर्तन (ΔH) तथा आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन (ΔU) में इतना कम अंतर होता है कि इन दोनों का एक दूसरे के बदले प्रयोग किया जा सकता है।

प्रावस्था परिवर्तन जैसे गलन, वाष्पन उर्ध्वपातन प्रायः स्थिर तापमान पर होते हैं तथा इन्हें इनके एंथैल्पी परिवर्तनों के द्वारा अभिलक्षित किया जा सकता है। गलन, वाष्पन एवं उर्ध्वपातन के लिए एंथैल्पी परिवर्तन हमेशा धनात्मक होता हैं। विलयन की एंथैल्पी, जिसमें ठोस प्रावस्था संसंयन (Cohesion) एवं विलेय विलायक आकर्षण के बीच संतुलन होता है, धनात्मक अथवा-रासायनिक समीकरण कहलाते हैं। अभिक्रिया की स्टाइकियोमिति का प्रयोग करते हुए पदार्थ की किसी भी मात्रा के लिए ऊष्मा की गणना करने हेतु इन समीकरणों का प्रयोग किया जा सकता है। हेस का नियम

एंथैल्पी परिवर्तन की गणना के लिए एक बहुत महत्वपूर्ण विधि प्रदान करता है। इसके अनुसार, यदि कोई अभिक्रिया, दो या दो से अधिक अभिक्रियाओं से मिलकर होती हो, तो उस संपूर्ण प्रक्रम के लिए ΔH का मान उसकी घटक अभिक्रियाओं के लिए ΔH के मानों का योग होता है। रासायनिक प्रक्रमों के लिए एंथैल्पी परिवर्तन का मान मोलर संभवन एंथैल्पियों से ज्ञात किया जा सकता है।

$\Delta_r H^{\ominus} = \Sigma[a\Delta_f H^{\ominus}$(उत्पाद)] - $\Sigma[b\Delta_f H^{\ominus}$(अभिकारक)]

गैसीय अवस्था में किसी रासायनिक अभिक्रिया के लिए एंथैल्पी परिवर्तन के मान का आकलन आबंध-ऊर्जा आंकड़ों की सहायता से भी किया जा सकता है।

$\Delta_r H^{\ominus} = \Sigma$(अभिकारकों की आवन्ध एंथैल्पी)] - Σ(उत्पादों की आवन्ध एंथैल्पी)]

अभ्यास

5.1 निम्नलिखित पदों को समझाइए:
- (क) निकाय, परिवेश
- (ख) अवस्था फलन
- (ग) ऊष्माधारिता, मोलर ऊष्माधारिता

5.2 निम्नलिखित पदों की परिभाषा दीजिए:
- (क) मानक संभवन एंथैल्पी
- (ख) आबंध एंथैल्पी
- (ग) ऊष्मागतिकी का शून्य नियम
- (घ) उत्क्रमणीय एवं अनुत्क्रमणीय प्रकम

5.3 आंतरिक ऊर्जा, एंथैल्पी से किस प्रकार भिन्न है? इन दोनों पदों को उचित उदाहरणों द्वारा समझाइए।

5.4 निम्नलिखित उदाहरणों को खुला, बंद एवं लगभग विलगित निकाय के यप में पहचानिए: (क) मनुष्य (ख) पृथ्वी (ग) टमाटर सूप का बंद डब्बा (घ) जल से भरी बर्फ की ट्रे (ङ) कक्षा (orbit) में उपग्रह (च) थर्मस फ्लास्क में काफी (छ) हीलियम से भरा गुब्बारा

5.5 निम्नलिखित में से कौन से अवस्था फलन के उदाहरण हैं?
- (क) एक पहाड़ी की ऊंचाई
- (ख) पहाड़ी पर बढ़ने में तय की गई दूरी
- (ग) पहाड़ी पर चढ़ने में खर्च की गई ऊर्जा

5.6 निम्नलिखित के लिए उचित कारण बताइए :
- (क) आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन के स्थान पर एंथैल्पी परिवर्तन ज्ञात करने को वरीयता दी जाती है।
- (ख) मानक अवस्था को परिभाषित करना आवश्यक है।
- (ग) किसी ऊष्म रासायनिक समीकरण में अभिकर्मकों एवं उत्पादों की प्रावस्थाओं को व्यक्त करना आवश्यक है।

5.7 (क) 10g आयरन का ताप 25°C से बढ़ाकर 500^0C करने के लिए आवश्यक ऊर्जा की गणना कीजिए। आयरन की विशिष्ट ऊष्माधारिता $0.45J\ (^oC)^{-1}g^{-1}$ है।

(ख) यदि (क) में प्राप्त ऊर्जा के बराबर ही ऊर्जा दी जाए, तो $0.13J\ (^oC)^{-1}g^{-1}$ विशिष्ट ऊष्माधारिता वाले गोल्ड (Gold) की कितनी मात्रा को उतने ही ताप परिवर्तन के लिए गर्म किया जा सकेगा?

5.8 बेंजीन की मानक वाष्पन एंथैल्पी उसके क्वथनांक पर $30.8\ kJ\ mol^{-1}$ है। क्वथनांक पर उसके 100g के एक प्रतिदर्श का वाष्पन करने के लिए एक 100W के बिजली के हीटर को कितन समय के लिए चलाना पड़ेगा? $(1W = 1\ Js^{-1})$

5.9 सारणी 5.2 में दी गई मानक संभवन एंथैल्पी के मानों की सहायता से निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए एंथैल्पी परिवर्तन की गणना कीजिए:

(क) $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

(ख) $4Al(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Al_2O_3(s)$

5.10 KOH विलयन के साथ ऐसीटिक अम्ल (एथेनोइक अम्ल) तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल दोनों की अभिक्रिया करते हैं। इन अम्लों की उदासीनीकरण एंथैल्पी क्रमशः $-55.8\ kJ\ mol^{-1}$ एवं $-57.3\ kJ\ mol^{-1}$ है। बतलाईये कि यह अंतर क्यों है?

5.11 Li(s), Na(s), K(s), Rb(s) तथा Cs(s) की 398K पर विशिष्ट ऊष्माएं क्रमशः 3.57, 1.23, 0.756, 0.363 एवं $0.242\ Jg^{-1}\ K^{-1}$ है। इन तत्त्वों की मोलर ऊष्माधारिता की गणना कीजिए तथा इनके बीच किसी भी आवर्ती प्रवृत्ति (Trend) की पहचान कीजिए। इस प्रवृत्ति का प्रयोग कर Fr(s) की मोलर ऊष्माधारिता ज्ञात कीजिए।

5.12 2.38g (CO) हेतु उसके सामान्य क्वथनांक पर वाष्पन में होने वाली एंथैल्पी परितर्वन की गणना कीजिए (आंकड़े सारणी 5.2 से लें)।

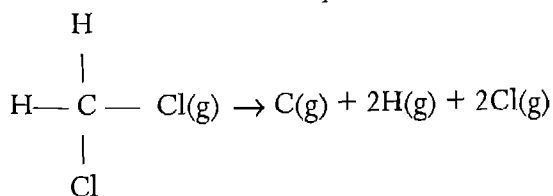
5.13 प्रोपेन संरचना $H_3C—CH_2—CH_3$ है। सारणी 5.3 (क) से औसत आबंध एंथैल्पी का प्रयोग कर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए एंथैल्पी परिवर्तन, ΔH, की गणना कीजिए:
$C_3H_8(g)+5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$

5.14 प्रश्न (5.13) में व्यक्त अभिक्रिया में यदि मानक एंथैल्पी परितर्वन, $\Delta_r H^\ominus$ $-2.05\times10^3\ kJ\ mol^{-1}$ हो तथा C—C, C—H, C=O, एवं O—H की आबंध ऊर्जाएं वही हों जो सारणी 5.3 में हैं तो O_2 अणु में ऑक्सीजन-ऑक्सीजन बंध की ऊर्जा की गणना कीजिए तथा प्राप्त मान की तुलना सारणी में दिए गए मान से कीजिए।

5.15 अभिक्रिया एंथैल्पी एवं संभवन एंथैल्पी में मूलभूत अंतर क्या है? उचित उदाहरणों द्वारा प्रदर्शित कीजिए।

5.16 $2H_2S(g)+3O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) + 2SO_2(g)$ अभिक्रिया के लिए $\Delta_r H^\ominus$ की गणना मानक संभवन एंथैल्पियों का प्रयोग कर निकालिए।

5.17 निम्नलिखित अभिक्रिया हेतु $\Delta_r H^\ominus$ का मान ज्ञात कीजिए?

$$H-\underset{Cl}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-Cl(g) \rightarrow C(g) + 2H(g) + 2Cl(g)$$

(सारणी 5.2 में दी गई मानक संभवन एंथैल्पी का प्रयोग करें)

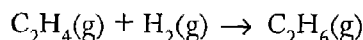
5.18 298K पर $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ अभिक्रिया का एंथैल्पी परितर्वन (ΔH) -92.38 kJ है। 298K पर अभिक्रिया के लिए ΔU का मान क्या है?

5.19 एक बम कैलोरीमापी में 1.250g आक्टेन (C_8H_{18}) का ऑक्सीजन के आधिक्य में दहन किया गया। कैलोरीमापी का ताप 294.05K से बढ़कर 300.78K हो गया। यदि कैलोरीमापी की ऊष्माधारिता 8.93J/K हो तो कैलोरीमापी में स्थानांतरित ऊष्मा की मात्रा ज्ञात कीजिए।

5.20 काफी–कप (Coffee-cup) कैलोरीमापी के एक प्रयोग में 125g पानी में 20.0g अमोनियम नाइट्रेट (NH_4NO_3) घोला गया। कैलोरीमापी का ताप 296.5K से गिरकर 286.4K हो गया। कैलोरीमापी के लिए q का मान ज्ञात कीजिए (संकेत-जल की ऊष्माधारिता को ही कैलोरीमापी तथा उसमें रखे पदार्थ की ऊष्माधारिता मानें।)

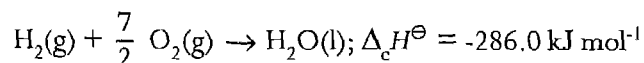
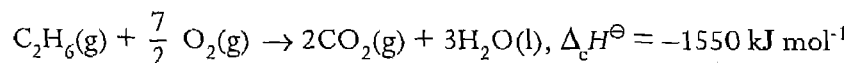
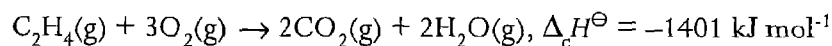
5.21 गैसीय $C_2Cl_2F_2$ के गुणधर्म को अध्ययन करते समय एक रसायनज्ञ ने इसके 1.25g नमूने को 1.0 वायुमंडल स्थिर दाब पर 320K से 293K तक ठंडा किया। ठंठा करने से नमूने का आयतन 274mL से घटकर 248mL हो गया। क्लोरोफ्लोरो कार्बन के इस प्रक्रम के लिए ΔH एवं ΔU के मान सात कीजिए। $C_2Cl_2F_2$ के लिए $Cp = 80.7\ J/mol\ K$ है।

5.22 एथीलिन (C_2H_4) कार्बन-कार्बन द्वि बंध वाला यौगिक, हाइड्रोजनीकरण अभिक्रिया में निम्नानुसार क्रिया करता है।

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

निम्नलिखित दहन आंकड़ो की सहायता से इस अभिक्रिया के लिए एंथैल्पी परिवर्तन की गणना कीजिए।

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g),\ \Delta_c H^\ominus = -1401\ kJ\ mol^{-1}$$

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}\ O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l),\ \Delta_c H^\ominus = -1550\ kJ\ mol^{-1}$$

$$H_2(g) + \frac{7}{2}\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l);\ \Delta_c H^\ominus = -286.0\ kJ\ mol^{-1}$$

रासायनिक आबंधन तथा आण्विक संरचना

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात्, आप

- रासायनिक आबन्धन के बारे में कॉसेल-लूईस अवधारणा, अष्टक नियम और इसकी सीमाएं तथा साधारण अणुओं के लूईस निरूपण की जानकारी प्राप्त कर सकेंगे।
- आयनिक आबन्धन की प्रकृति, जालक एन्थैल्पी तथा बोर्न हाबर चक्र को समझ सकेंगे।
- सहसंयोजी आबन्ध की प्रकृति, आबन्ध लम्बाई, आबन्ध एन्थैल्पी, आबन्ध कोटि, अनुनाद, विद्युत ऋणात्मकता तथा आबन्धों की ध्रुवता को समझ सकेंगे।
- वी.एस.ई.पी.आर. मॉडल की व्याख्या कर सकेंगे और सरल अणुओं की ज्यामिति की प्रागुक्ति कर सकेंगे।
- संयोजकता आबन्ध सिद्धान्त, आबन्धों के दिशात्मक गुणों तथा परमाणु कक्षाओं के संकरण की व्याख्या कर सकेंगे।

"वे (इलेक्ट्रान) परमाणु को परमाणु के साथ संयुक्त करने के लिए आबंधन का कार्य करते हैं।

एक ही तत्व अथवा विभिन्न तत्वों के परमाणु संयुक्त होकर यौगिक क्यों बनाते हैं? वे कौन-कौन से बल हैं जो परमाणुओं को अणुओं में विभिन्न व्यवस्थाओं में संयुक्त रखते हैं? अणुओं की कौन सी विशिष्ट आकृतियां हैं? आयनिक यौगिकों में आयन कौन सी विशिष्ट व्यवस्थाएं वरीयतापूर्वक ग्रहण करते हैं? ये कुछ आधार भूत प्रश्न हैं जिनके उत्तर हम इस इकाई में प्राप्त करेंगे।

हम जानते हैं कि अणु, परमाणुओं का समूह होता है जिसका एक अपना अस्तित्व होता है तथा उसके विशिष्ट गुणधर्म होते हैं। **अणु सम-नाभकीय द्वि-परमाणु हो सकते हैं, जैसे H_2,O_2,Cl_2 अथवा विषम नाभकीय द्वि-परमाणु हो सकते हैं, जैसे CO, HF, HCl, NO,। वे सम-नाभकीय अथवा विषम-नाभकीय बहु-परमाणु भी होते हैं, जैसे P_4, S_8, H_2O, NH_3, CO_2**। ऐसे यौगिकों की संख्या भी जिनमें विविवत अणु उपस्थित नहीं होते बहुत अधिक है, अपितु उनमें आयन अथवा परमाणु, विशिष्ट त्रिविमीय संरचना में् व्यवस्थित होते हैं। ये यौगिक आयनिक अथवा सहसंयोजी दोनों ही प्रकार के हो सकते हैं।

तत्वों की परस्पर संयुग्मित होने की प्रवृत्ति का संबंध तत्व की संयोजकता (Valency) से है। संयोजकता की आरम्भिक परिभाषा कि "यह तत्वों की एक दूसरे के साथ संयुग्मित होने की क्षमता अथवा सामर्थ है, अत्यधिक गुणात्मक तथा सरल है, तत्वों के संयोजन को स्पष्ट रूप से समझने के लिए संयोजकता की मात्रात्मक परिभाषा की आवश्यकता होती है।

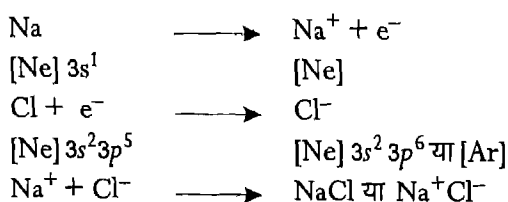
संयोजकता के विभिन्न सिद्धान्तों का विकास तथा रासायनिक आवंधों की प्रकृति की व्याख्या का सीधा सम्बन्ध वास्तव में परमाणु संरचना, तत्वों के इलेक्ट्रानिक विन्यास तथा आवर्त सारणी को समझने से रहा है। **हाइड्रोजन परमाणु की संरचना के निर्धारण के पश्चात् ही सर्वप्रथम संयोजकता सिद्धान्त के विकास का मार्ग प्रशस्त हुआ।** इस सन्दर्भ में सन् 1916 में

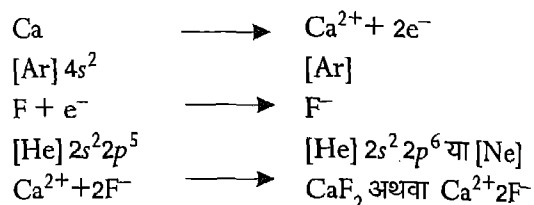
डब्ल्यू. कॉसेल तथा जी.एन.लूईस के स्वतंत्र शोध प्रकाशनों का महत्वपूर्ण प्रारंभिक योगदान रहा। बहुत वर्षों तक प्रायोगिक एक सैद्धान्तिक प्रोन्नति के कारण उनके विचारों में हुए सुधारों के फलस्वरूप **संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण** (Valence shell electron pair repulsion, VSEPR) सिद्धान्त, संयोजकता आबन्ध सिद्धान्त (Valence bond theory) तथा अणु कक्षक (Molecular orbital, MO) सिद्धान्त का विकास हुआ, जिनके आधार पर रासायनिक आबन्धन तथा आण्विक संरचना की व्याख्या की जा सकती है।

रासायनिक आबन्धन के सम्बन्ध में कॉसेल ने निम्नलिखित तथ्यों की ओर ध्यान आकर्षित किया।

- आवर्त सारणी में उच्च विद्युत-ऋणात्मकता वाले हैलोजेन तथा उच्च विद्युत धानात्मकता वाले क्षार धातु एक-दूसरे से उत्कृष्ट गैसों द्वारा पृथक रखे गए हैं।
- हैलोजेन परमाणुओं से ऋणायन तथा क्षार से धनायन का निर्माण सम्बन्धित परमाणुओं द्वारा क्रमशः एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने तथा एक इलेक्ट्रान मुक्त होने के फलस्वरूप होता है। इस प्रकार निर्मित ऋणायन तथा धनायन उत्कृष्ठ गैस के स्थाई इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त करते हैं। उत्कृष्ठ गैसों में, बाह्यतम् कोश का आठ इलेक्ट्रॉनों वाला (अष्टक) विन्यास, ns^2np^6, विशेष रूप से स्थाई होता है। हीलियम इसका अपवाद है जिसके बाह्यतम् कोश में केवल दो इलेक्ट्रॉन – (ड्यूप्लेट) होते हैं।
- ऋणायन तथा धनायन स्थिर वैद्युत आकर्षण द्वारा स्थायित्व ग्रहण करते हैं।

  उदाहरणस्वरूप, उपर्युक्त सिद्धान्त के अनुसार, सोडियम तथा क्लोरीन से NaCl का बनना निम्नलिखित रूप में दर्शाया जा सकता है :

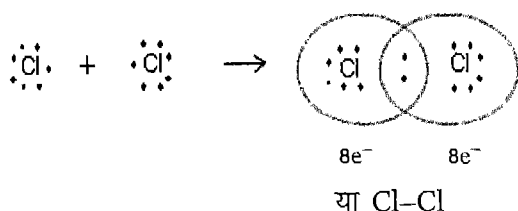
$$Na \longrightarrow Na^+ + e^-$$
$$[Ne]\,3s^1 \qquad [Ne]$$
$$Cl + e^- \longrightarrow Cl^-$$
$$[Ne]\,3s^2 3p^5 \qquad [Ne]\,3s^2\,3p^6 \text{ या } [Ar]$$
$$Na^+ + Cl^- \longrightarrow NaCl \text{ या } Na^+Cl^-$$

इसी तरह, CaF_2का बनना इस प्रकार दिखाया जा सकता है :

$$Ca \longrightarrow Ca^{2+} + 2e^-$$
$$[Ar]\,4s^2 \qquad [Ar]$$
$$F + e^- \longrightarrow F^-$$
$$[He]\,2s^2 2p^5 \qquad [He]\,2s^2\,2p^6 \text{ या } [Ne]$$
$$Ca^{2+} + 2F^- \longrightarrow CaF_2 \text{ अथवा } Ca^{2+}2F^-$$

धनायन तथा ऋणायन के मध्य आकर्षण के फलस्वरूप निर्मित बंध को वैद्युत संयोजक आबंध (electrovalent bond) नाम दिया गया। वैद्युत संयोकता (electrovaleny), आयन पर उपस्थित आवेश की इकाईयों की संख्या के बराबर होती है। इस प्रकार, कैल्सियम की धनात्मक वैधुत संयोकता दो है जबकि क्लोरीन की ऋणात्मक वैधुत संयोकता एक है।

कॉसेल की अभिधारणाओं (postulates) के आधार पर ही इलेक्ट्रॉन स्थानान्तरण द्वारा आयन का बनना तथा आयनिक क्रिस्टलीय यौगिकों के बनने के आधुनिक सिद्धान्त विकसित हुए हैं। आयनिक यौगिकों के व्यवहार को समझने तथा उनको क्रमबद्ध करने में कॉसेल के विचारों से महत्वपूर्ण सहायता मिली है। साथ ही साथ उन्होंने इस तथ्य को भी स्वीकार किया कि अनेक यौगिक उनकी अवधारणाओं के अनुरूप नहीं थे।

लूईस ने परमाणु को धनावेशित "कॅर्नेल" (Kernel) के रूप में प्रस्तुत किया जिसमें नामिक तथा आंतरिक इलेक्ट्रॉन सम्मिलित थे तथा उसके बाह्य कोश में अधिकतम आठ इलेक्ट्रॉन उपस्थित हो सकते थे। इसके अतिरिक्त, उन्होंने यह भी अनुमान लगाया कि ये आठ इलेक्ट्रॉन एक घन के कोनों पर उपस्थित हैं जो कॅर्नेल के चारो ओर स्थित होता है। अतः सोडियम के बाह्य कोश में केवल एक इलेक्ट्रॉन होने के कारण वह घन के एक कोने पर स्थित होगा जबकि उत्कृष्ट गैस में घन के आठों कोनों पर इलेक्ट्रॉन स्थित होगें। इलेक्ट्रॉनों का यह अष्टक एक विशिष्ट स्थाई इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्रदर्शित करता है। **लूईस ने प्रतिप्रादित किया कि रासायनिक आंबध द्वारा बंधित होने पर परमाणु स्थाई अष्टक प्राप्त करते हैं।** सोडियम द्वारा एक इलेक्ट्रॉन का क्लोरीन को स्थानान्तरित करने के फलस्वरूप Na^+तथा Cl^-आयन निर्मित होते है जो कि स्थाई अष्टक की अवस्था प्राप्त करते हैं। परन्तु अन्य अणुओं, जैसे Cl_2, H_2, F_2 आदि में परमाणुओं के मध्य एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन द्वारा आबंध बनता है। इस

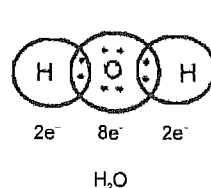
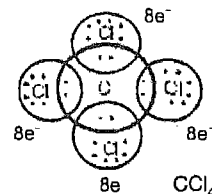
प्रक्रिया द्वारा प्रत्येक परमाणु **स्थाई बाह्य इलेक्ट्रॉन अष्टक प्राप्त करता है।** सहभाजी इलेक्ट्रॉन युग्म में प्रत्येक परमाणु एक इलेक्ट्रॉन प्रदान करता है। लैंगम्यूर (1919) ने लूईस सिद्धान्त में संशोधन किया। उन्होंने स्थिर घनीय अष्टक" की अवधारणा का परित्याग किया और "सहसंयोजक आबंध" (covalent bond) पद का प्रयोग किया। लूईस-लैंगम्यूर सिद्धान्त को क्लोरीन अणु (Cl_2) के बनने के उदाहरण की सहायता से स्पष्ट किया जा सकता है। क्लोरीन अणु में, दो क्लोरीन परमाणुओं के बीच एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन द्वारा क्लोरीन अणु का बनना समझा जा सकता है। इस प्रक्रिया में दोनों क्लोरीन परमाणुओं के बाह्य कोश (उत्कृष्ट गैस का अष्टक विन्यास) इसमें आर्गन का विन्यास प्राप्त कर लेते हैं। प्रत्येक क्लोरीन परमाणु सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म में एक इलेक्ट्रॉन का योगदान करता है। ये संरचनाएं लूईस बिन्दू संरचनाएं कहलाती हैं, इसमें बिन्दु इलेक्ट्रॉनों को दर्शाते है।

या Cl–Cl

दो क्लोरीन परमाणुओं के बीच सहसंयोजी बन्ध

बिन्दु इलेक्ट्रॉनों को प्रदर्शित करते हैं। ये संरचनाएँ लूईस बिन्दु सरचनाएँ कहलाती हैं।

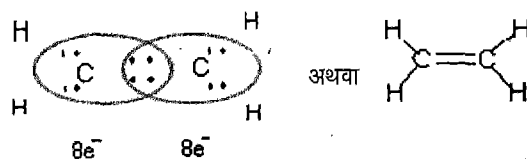
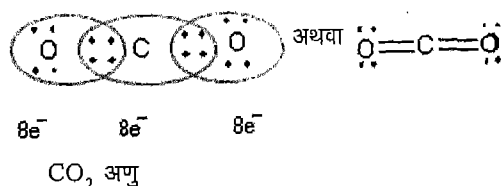
अन्य अणुओं के लिए भी लूईस बिन्दु संरचनाएँ लिखी जा सकती हैं जिनमें संयुक्त होने वाले परमाणु समान अथवा भिन्न हो सकते हैं। इसके लिए मुख्य **नियम** निम्नलिखित हैं:

- प्रत्येक आबंध का निर्माण परमाणुओं के मध्य एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के फलस्वरूप होता है।
- संयुक्त होने वाला प्रत्येक परमाणु सहभाजित युग्म में एक इलेक्ट्रॉन का योगदान देता है।
- संयुक्त होने वाले परमाणु, इलेक्ट्रॉनों के सहभाजन द्वारा बाह्य कोश में उत्कृष्ट गैस विन्यास प्राप्त कर लेते हैं।

  इस प्रकार जल तथा कार्बन टेट्राक्लोराइड अणुओं में आंबधी का निर्माण निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है :

H परमाणु इलेक्ट्रॉनों का ड्यूप्लेट (द्विक) ग्रहण करते है : (He विन्यास)

कार्बन तथा चारों क्लोरीन परमाणुओं में से प्रत्येक, इलेक्ट्रॉन अष्टक प्राप्त करते हैं।

एक इलेक्ट्रॉन युग्म द्वारा संयुग्मित दो परमाणु एकल सहसंयोजी आबंध (Single covalent bond) द्वारा बंधित होते हैं। कई यौगिकों में, परमाणुओं के बीच **बहु-आबंध** (multiple bond) उपस्थित होते हैं। बहु-आबंधों का निर्माण दो परमाणुओं के मध्य एक से अधिक इलेक्ट्रॉन युग्मों के सहभाजन के फलस्वरूप होता है। **दो परमाणुओं के मध्य दो इलेक्ट्रॉन युग्मों का सहभाजन होने पर उनके बीच उपस्थित सहसंयोजी आबंध द्वि-आबंध (double bond) कहलाता है।** उदाहरणस्वरूप, कार्बन डाइऑक्साइड अणु में, कार्बन तथा आक्सीजन परमाणुओं के मध्य दो द्वि-आबंध उपस्थित होते हैं जबकि एथीन (ethene) अणु में, दो कार्बन परमाणु एक द्वि-आबंध द्वारा बंधित होते है।

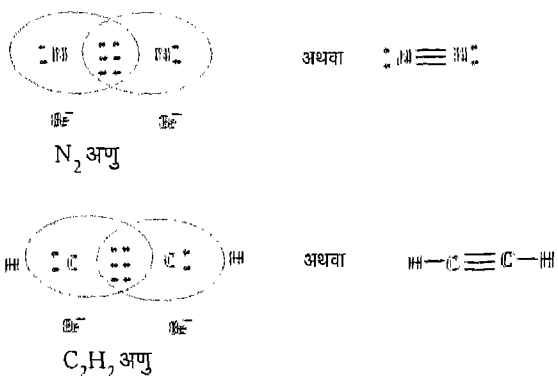
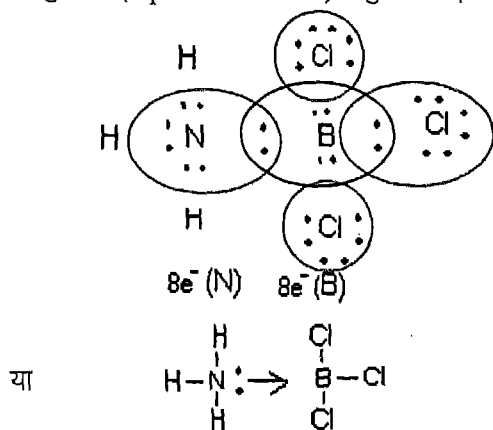
CO_2 अणु

C_2H_4 अणु

दो परमाणुओं के मध्य तीन इलेक्ट्रॉन युग्म सहभाजित होते है तो उनके बीच त्रि-आबंध (triple bond) बनता है। N_2 अणु में दो नाइट्रोजन परमाणुओं के मध्य तथा एथाइन (ethyne) में से कार्बन परमाणुओं के मध्य त्रि-आबंध उपस्थित होता है।

अथवा

N_2 अणु

अथवा

C_2H_2 अणु

पर्किन्स, (Perkins) (1921) ने उपरोक्त से सम्बन्धित एक अन्य प्रकार के आंबध विरचन (bond formation) को प्रस्तावित किया जिसमें सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म संयुग्मित होने वाले परमाणुओं में से एक ही परमाणु द्वारा प्रदान किया जाता है। उदाहरणस्वरूप, अमोनिया, : NH_3 तथा बोरॉन ट्राइक्लोराइड, BCl_3 संयोजन में अमोनिया के नाईट्रोजन पर उपलब्ध-एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म, (one lane pair of electron) BCl_3 के बोरोन परमाणु को दिया जाता है जो उसे स्वीकार कर लेता है। इसके फलस्वरूप, NH_3 तथा BCl_3 के मध्य एक आबंध का निर्माण होता है। इस प्रकार प्राप्त संरचना में B, N तथा Cl परमाणुओं द्वारा अष्टक नियम एक अन्य वैकल्पिक निरूपण (representation) में, एक परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान करने तथा अन्य परमाणु द्वारा उसे ग्रहण करने की प्रक्रिया, **इलेक्ट्रॉनीय आवेश विस्थापन** (elecltronic charge displacement) के रूप में प्रदर्शित किया जाता है जिसके परिणामस्वरूप द्वि-ध्रुवीय (dipolar molecule) अणु बनता है।

(दाता-ग्राही आबंधकों को तीर द्वारा प्रदर्शित किया जाता है)

अतः NH_3BCl_3 में नाइट्रोजन परमाणु पर इकाई फॉर्मल (नियमनिष्ठ) धनावेश तथा बोरोन परमाणु पर इकाई फार्मल (नियमनिष्ठ) ऋणावेश $H_3N^+B^-Cl_3$ उपस्थित होता है। **इस प्रकार के आबंध को कई नाम दिये गए है : अर्ध-ध्रुवीय आबंध (Semi-polar bond), उप-सहसंयोजी (coordinate bond) आबंध, दाता आबंध, सह-आयनिक, दाता-ग्राही (donor-acceptor) आबंध। आधुनिक शब्दावली में, सहसंयोजी तथा उप-सहसंयोजी आंबध में विभेद नहीं किया जाता है। निर्मित होने के पश्चात्, यह आबंध सामान्य सहसंयोजी समान होते है, चाहे उनका स्रोत कोई भी परमाणु है।** परन्तु यह विभेद इस सीमा तक उपयोगी है कि इसकी सहायता से संयोजी इलेक्ट्रॉनों की गणना तथा फॉर्मल आवेश निर्धारित करने में सहायता मिलती है (उपभाग 6.1.1 देखें)

6.1.1 सरल अणुओं का लूईस चित्रण (लूईस सरंचनाएँ)

लूईस बिन्दू सरंचनाओं द्वारा सहभाजित इलेक्ट्रॉनों युग्मों तथा अष्टक नियम के अनुसार अणुओं तथा आयनों में आबधन का चित्रण किया जाता है। यद्यपि यह चित्रण अणु में आबधंन तथा उसकी प्रकृति को पूर्ण रूप से स्पष्ट नहीं करता, परन्तु इसके आधार पर अणु के विरचन (formation) तथा उसके गुणों को पर्याप्त सीमा तक समझने में सहायता मिलती है। अतः अणुओं की लूईस बिन्दू संरचनाएँ अत्यन्त उपयोगी होती हैं। इसको निम्नलिखित विभिन्न पदों के आधार लिखा जाता है।

- संरचना लिखने के लिए आवश्यक इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या, संयुग्मित होने वाले परमाणुओं के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों के योग द्वारा प्राप्त की जाती है। उदाहरण-स्वरूप CH_4 अणु में आबधंन के लिए आठ संयोजकता इलेक्ट्रॉन (4 कार्बन से तथा 4 चार हाइड्रोजन परमाणुओं से) उपलब्ध होते हैं।
- संयोजकता इलेक्ट्रॉन की कुल संख्या में ऋणायनों के लिए प्रत्येक इकाई ऋणावेश के लिए एक इलेक्ट्रॉन जोड़ दिया जाता है जबकि धनायनों के लिए प्रत्येक धनावेश के लिए एक इलेक्ट्रॉन घटाया जाता है। उदाहरणस्वरूप CO_3^{2-} आयन के लिए कार्बन तथा आक्सीजन के संयोजी इलेक्ट्रॉनों के योग में दो इलेक्ट्रान जोड़ दिए जाते हैं क्योंकि CO_3^{2-} आयन पर दो ऋणावेश है। इसमें दो ऋणावेश यह दर्शाते हैं कि उदासीन परमाणुओं द्वारा

दिए गए संयोजी इलेक्ट्रॉनों के योग में दो इलेक्ट्रॉन अधिक हैं। NH_4^+ आयन के लिए एक इलेक्ट्रॉन घटाया जाता है क्योंकि +1 आवेश उदासीन परमाणुओं के इलेक्ट्रानों के योग की तुलना में एक इलेक्ट्रान की हानि प्रदर्शित करता है।

- संयुक्त होने वाले परमाणुओं के रासायनिक प्रतीक तथा अणु की ढांचा (skeletal) संरचना (कौन से परमाणु किन-परमाणु के साथ आबंधित हैं) का ज्ञान होने पर परमाणुओं के बीच सभी इलेक्ट्रानों का वितरण आबंधित सहभाजी इलेक्ट्रान युग्मों के रूप में तथा सम्पूर्ण आबंधों की संख्या के अनुपात में सरल हो जाता है। सामान्यतः अणु में न्यूनतम विद्युत ऋणात्मकता वाले परमाणु की स्थिति केन्द्रीय परमाणु के रूप में होती है। साधारणतया हाइड्रोजन तथा फ्लुओरीन परमाणुओं की अन्तस्थ स्थितियां (terminal positions) होती है। उदाहरणस्वरूप, NF_3 तथा CO_3^{2-} में क्रमशः नाइट्रोजन तथा कार्बन केन्द्रीय परमाणु के रूप में लिखे जाएंगे।
- एकल आबंधों के लिए सहभाजित इलेक्ट्रान युग्म लिखने के पश्चात शेष इलेक्ट्रान युग्मों का उपयोग या तो बहु-आबंधन के लिए किया जाता है अथवा वे एकाकी इलेक्ट्रान युग्मों (Lone pair of electron) के रूप में रहते हैं। अधारभूत आवश्यकता यह है कि प्रत्येक आबंधित परमाणु में इलेक्ट्रानों का अष्टक पूरा हो जाए। लूईस बिन्दु संरचनाओं को लिखने की उपर्युक्त प्रक्रिया को निम्नलिखित उदाहरणों द्वारा स्पष्ट किया गया है।

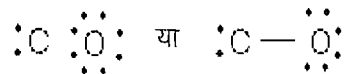
उदाहरण 6.1
CO अणु की लूईस बिन्दु संरचना लिखना।

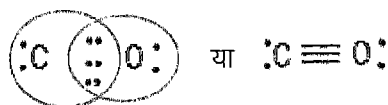
हल

पद 1. कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के संयोजी इलेक्ट्रानों की कुल संख्या की गणना : कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के बाह्य (संयोजकता) कोश के विन्यास क्रमशः $2s^2\,2p^2$ तथा $2s^2\,2p^4$ हैं। अतः उपलब्ध संयोजकता इलेक्ट्रानों की संख्या = 4 + 6 = 10 है।

पद 2. CO की ढांचा संरचना है : C O

पद 3. C तथा O के बीच एक एकल आबंध (एक सहभाजित इलेक्ट्रान युग्म) लिख कर तथा O का अष्टक पूर्ण करने पर, दो इलेक्ट्रॉन शेष रहते हैं जो C पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के रूप में रहते हैं।

:C :Ö: या :C — Ö:

परन्तु इस संरचना में कार्बन का अष्टक पूर्ण नहीं होता है। C तथा O के बीच बहु-आबंधन की आवश्यकता होती है। इन परमाणुओं के मध्य त्रि-आबंध लिखने पर दोनों परमाणुओं के लिए अष्टक नियम का पालन हो जाता है।

:C ⋮⋮ O: या :C ≡ O:

उदाहरण 6.2
नाइट्राइट आयन, NO_2^- की लूईस संरचना लिखना

हल

पद 1. इकाई ऋणावेश (एक इलेक्ट्रान के तुल्य) सहित नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के संयोजकता इलेक्ट्रानों की कुल संख्या की गणना :

$N(2s^2\,2p^3)$, $O(2s^2, 2p^4)$

5 + (2 × 6) + 1 = 18 इलेक्ट्रान

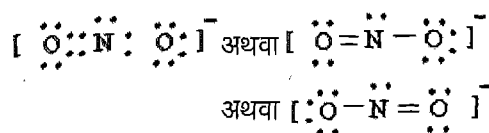
पद 2. NO_2^- की ढांचा संरचना इस प्रकार लिख सकते हैं : O N O

पद 3. नाइट्रोजन तथा प्रत्येक ऑक्सीजन के बीच एक एकल आबंध (एक सहभाजित इलेक्ट्रान युग्म) बना कर तथा प्रत्येक ऑक्सीजन का अष्टक पूर्ण करने पर भी नाइट्रोजन का अष्टक पूर्ण नहीं होता, जबकि शेष दो इलेक्ट्रान नाइट्रोजन पर एकाकी इलेक्ट्रान युग्म के रूप में रहते हैं।

[:Ö :N̈ : Ö:]⁻

अतः हमें नाइट्रोजन तथा एक ऑक्सीजन के मध्य बहु-आबंध की आवश्यकता होगी (यहां पर एक द्वि-आबंध आवश्यक होगा)। इसके फलस्वरूप, निम्नलिखित लूईस बिन्दु संरचना प्राप्त होती है :

[Ö::N̈ : Ö:]⁻ अथवा [Ö=N̈ — Ö:]⁻

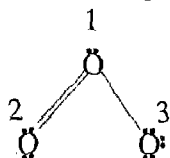
अथवा [:Ö — N̈ = Ö]⁻

सारणी 6.1 कुछ अणुओं तथा आयनों की लूईस संरचनाएं

अणु/आयन		लूईस संरचना
H_2	H : H*	H – H
O_2	:Ö :: Ö:	:Ö = Ö:
O_3	$\cdot\ddot{O}\cdot\cdot\ddot{O}^{+}\cdot\cdot\ddot{O}:^{-}$	$O = \ddot{O}^{+} - \ddot{O}:^{-}$
NF_3	:F̤ : N̈ : F̤ : :F̤ :	:F̤ – N̈ – F̤: | :F̤:
CO_3^{2-}	$[\ :\ddot{O}:\ C\ :\ddot{O}:\ :\ddot{O}:\ ]^{2-}$	$[\ :\ddot{O} - C(=\ddot{O}) - \ddot{O}:\ ]^{2-}$
HNO_3	Ö :: N :Ö: H :Ö:	Ö = N – Ö – H | :Ö:

* प्रत्येक H परमाणु हीलियम का विन्यास (इलेक्ट्रानों का ड्यूलैट) ग्रहण करता है।

लूईस बिन्दु सरचनाएं सामान्यतः अणुओं की वास्तविक आकृति नहीं दर्शाती है। बहुपरमाणुक आयनों में यद्यपि सम्पूर्ण आवेश किसी विशेष परमाणु पर उपस्थित न होकर पूरे आयन पर स्थित होता है। **परन्तु कभी कभी विशेष कारणों से प्रत्येक परमाणु पर फॉर्मल आवेश (F.C) दर्शाया जाता है। बहु-परमाणुक आयन/अणु में किसी परमाणु पर फॉर्मल आवेश निम्न प्रकार परिभाषित किया जाता है :**

लूईस संरचना में किसी परमाणु पर फॉर्मल आवेश (F.C)	=	मुक्त परमाणु (Free atom) में संयोजकता इलेक्ट्रानों की कुल संख्या	–	आबंधित इलेक्ट्रानों (एकाकी युग्म) की कुल संख्या	– ½	आबंधित (सहभाजित) इलेक्ट्रानों की कुल संख्या

किसी परमाणु पर फॉर्मल आवेश विलगित (Isolated) (अर्थात् मुक्त परमाणु) परमाणु पर संयोजकता इलेक्ट्रानों की कुल संख्या तथा लूईस संरचना में परमाणु को प्रदत्त इलेक्ट्रानों की संख्या में अन्तर के बराबर होता है। यह गणना इस धारणा पर आधारित है कि अणु में सम्बंधित परमाणु पर प्रत्येक युग्म में से एक इलेक्ट्रान तथा एकाकी युग्म के दोनों इलेक्ट्रान होते हैं। *ओजोन, O_3 के उदाहरण द्वारा फॉर्मल आवेश अवधारणा को स्पष्ट किया जा सकता है।* प्रायोगिक आंकड़े यह दर्शाते हैं कि O_3 में केंद्रीय ऑक्सीजन परमाणु अन्य दो O परमाणुओं के साथ निम्नलिखित प्रकार से आबंधित है :

ऊपर दिए गए संबंध की सहायता से O परमाणुओं पर फॉर्मल आवेशों की गणना निम्नलिखित प्रकार से की जा सकती है

● 1 द्वारा चिन्हित केन्द्रीय O परमाणु।

1 द्वारा चिन्हित केन्द्रीय आक्सीजन परमाणु के 6 संयोजकता इलेक्ट्रान है, एक एकाकी युग्म (अर्थात् दो अनाबंधी इलेक्ट्रान) तथा तीन आबंध (अर्थात् छः आबंधी इलेक्ट्रान है। अतः इस पर फॉर्मल आवेश है

$$= 6 - 2 - \frac{1}{2} \times (6) = +1$$

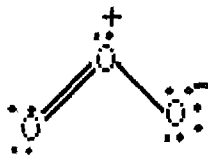
● 2 द्वारा चिन्हित अन्तस्थ (terminal) O परमाणु

इस परमाणु के 6 संयोजकता इलेक्ट्रॉन, दो एकाकी युग्म (अर्थात 4 अनाबंधी इलेक्ट्रान) तथा दो आबंध अर्थात् 4 आबंधी इलेक्ट्रॉन) हैं। अतः इस पर फॉर्मल आवेश

$= 6 - 4 - \frac{1}{2} \times (4) = 0$ है।

● 3 द्वारा चिन्हित अन्तस्थ (terminal) O परमाणु

इस परमाणु के 6 संयोजकता इलेक्ट्रॉन, तीन एकाकी युग्म (अर्थात छः अनाबंधी इलेक्ट्रान) तथा एक आबंध (अर्थात् दो आबंधी इलेक्ट्रॉन) हैं। अतः इस पर फॉर्मल आवेश है

$= 6 - 6 - \frac{1}{2} \times (2) = -1$ है। अतः O_3 की लूईस संरचना में ऑक्सीजन परमाणुओं पर फॉर्मल आवेशों को निम्नलिखित प्रकार से दर्शाते हैं :

यहां पर यह ध्यान देने योग्य है कि फॉर्मल आवेश अणु में वास्तविक आवेश पृथकन प्रकट नहीं करते है। लूईस संरचना में परमाणुओं पर आवेशों को दर्शाने से अणु में संयोजकता इलेक्ट्रानों का लेखा जोखा रखनें में सहायता मिलती है। फॉर्मल आवेशों की सहायता से, किसी स्पीशीज की कई सम्भव लूईस संरचनाओं में से निम्नतम ऊर्जा की संरचना का चयन करने में सहायता मिलती है। **साधारणतः न्यूनतम ऊर्जा वाली संरचना वह होती है जिसमें परमाणुओं पर न्यूनतम फॉर्मल आवेश हो। फॉर्मल आवेश का सिद्धांत आबंधन की शुद्ध सहसंयोजी प्रकृति पर आधारित है जिसमें आबंधित परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉनों का सहभाजन समान रूप से होता है।**

6.1.2 अष्टक नियम की सीमाएँ

यद्यपि अष्टक नियम अत्यन्त उपयोगी है परंतु यह सदैव लागू नहीं किया जा सकता है। अधिकांश कार्बनिक यौगिकों की संरचनाएं समझने में यह उपयोगी होता है। यह मुख्य रूप से आवर्त सारणी के द्वितीय आवर्त के तत्वों पर लागू होता है। अष्टक नियम के तीन प्रमुख अपवाद हैं।

● केन्द्रीय परमाणु का अपूर्ण अष्टक

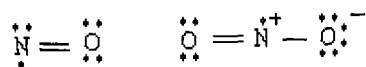
कुछ यौगिकों में केन्द्रीय परमाणु के चारो ओर उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या आठ से कम होती है। यह मुख्यतः उन तत्वों के यौगिकों में होता है जिनमें संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या चार से कम होती है। इसके उदाहरण हैं LiCl, BeH_2 तथा BCl_3 ।

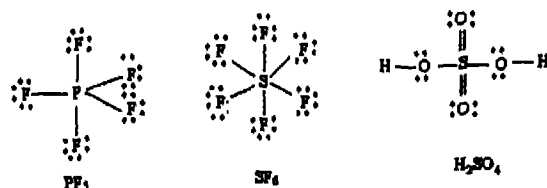
Li : Cl , H : Be : H , Cl : B(: Cl) : Cl

Li, Be तथा B के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या क्रमशः 1, 2 तथा 3 है। इस प्रकार के अन्य यौगिक $AlCl_3$ तथा BF_3 हैं।

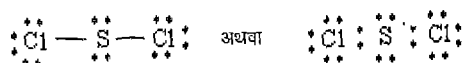
● विषम-इलेक्ट्रॉन अणु (Odd-electron Molecules)

उन अणुओं में, जिनमें इलेक्ट्रॉनों की संख्या विषम (odd) होती है, (जैसे, नाइट्रिक ऑक्साइड, NO तथा नाइट्रोजन डाइऑक्साइड, NO_2) सभी परमाणु अष्टक नियम का पालन नहीं कर पाते।

$\dot{N} = O \qquad O = N^+ - O^-$

● प्रसारित (Expanded) अष्टक

आवर्त सारणी के तीसरे तथा आगे के आवर्तों के तत्वों में आबंधन के लिए 3*s* तथा 3*p* कक्षकों के अतिरिक्त 3*d* कक्षक भी उपलब्ध होते हैं। इन तत्वों के अनेक यौगिकों में केंद्रीय परमाणु के चारों ओर आठ से अधिक इलेक्ट्रॉन होते हैं। इसे प्रसारित अष्टक (expanded octet) कहते हैं। स्पष्ट है कि इन पर अष्टक नियम लागू नहीं होता है। ऐसे यौगिकों के कुछ उदाहरण हैं : PF_5, SF_6, H_2SO_4 तथा अनेक उपसहसंयोजी यौगिक।

PF_5	SF_6	H_2SO_4
P परमाणु के चारों ओर 10 इलेक्ट्रॉन हैं।	S परमाणु के चारों ओर 12 इलेक्ट्रॉन हैं।	S परमाणु के चारों ओर 12 इलेक्ट्रॉन हैं।

रोचक तथ्य यह है कि सल्फर ऐसे भी अनेक यौगिक बनाता है जिनमें अष्टक नियम का पालन होता है। उदाहरणस्वरूप, सल्फर डाइक्लोराइड में S परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉनों का अष्टक उपस्थित है।

:Cl — S — Cl: अथवा :Cl : S : Cl:

अगली कक्षा में आप पढ़ेंगे कि किस प्रकार कुछ परमाणु रासायनिक आबंधन के लिए s तथा p कक्षकों के अतिरिक्त d कक्षकों का भी उपयोग करते हैं। PF_5 तथा SF_6 अणुओं के बनने स्पष्ट करने के लिए s, p तथा d कक्षकों के क्रमशः sp^3d तथा sp^3d^2 संकरण का उपयोग किया जाता है।

- **अष्टक नियम की कुछ अन्य कमियाँ इस प्रकार हैं**

(i) यह अणु की आकृति स्पष्ट नहीं करता है। (ii) यह अणु की ऊर्जा अर्थात उसके आपेक्षिक स्थायित्व के बारे में कुछ भी संकेत नहीं देता है।

इस भाग में वर्णित रासायनिक आबंधन की कॉसेल तथा लूईस अवधारणाएं आयनिक तथा सहसंयोजी आबंधों के विस्तृत अध्ययन के आधार हैं जिसका वर्णन आगे के भागों (6.2 तथा 6.3) में किया जाएगा।

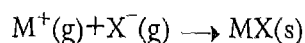
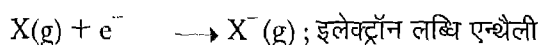
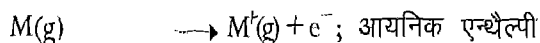
6.2 आयनिक आबंध

आयनिक आबंध विरचन के कॉसेल तथा लूईस अवधारणा से यह निष्कर्ष निकलता है कि इस आबंध का विरचन मुख्य रूप से निम्नलिखित पर निर्भर करेगा :

- संबंधित उदासीन परमाणुओं के धनायनों तथा ऋणायनों के बनने की सुगमता, तथा
- ठोस में धनायनों तथा ऋणायनों की व्यवस्था अर्थात, क्रिस्टलीय यौगिक का जालक (lattice) धनायन का बनना आयनीकरण के फलस्वरूप होता है, अर्थात् उदासीन परमाणु के एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन के निष्कासन द्वारा धनायन बनता है। इसी प्रकार, उदासीन परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने पर ऋणायन बनते हैं।

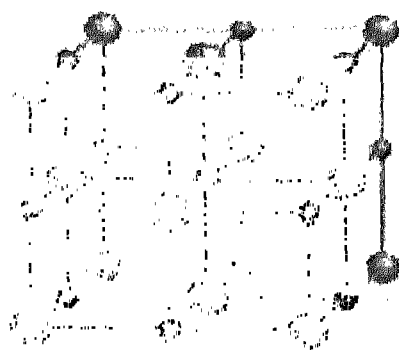
$M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^-$; आयनिक एन्थैल्पी

$X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g)$; इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैली

$M^+(g) + X^-(g) \longrightarrow MX(s)$

इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी, $\Delta_{eg}H$, गैस प्रावस्था में पमाणु द्वारा एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने के फलस्वरूप होने वाला एथैल्पी परिवर्तन (इकाई 5) है। इलेक्ट्रॉन लब्धि प्रक्रिया ऊष्माशोषी हो सकती है। परन्तु आयनी करण सदैव ऊष्माशोषी होता है। इलेक्ट्रॉन-लब्धि के फलस्वरूप होने वाला ऊर्जा परिवर्तन का ऋणात्मक मान इलेक्ट्रॉन बन्धुता (electron affinity) होता है।

स्पष्ट है कि आयनिक आबन्ध निम्न आयनन एन्थेंल्पी तथा अपेक्षाकृत निम्न इलेक्ट्रान लब्धि एन्थैल्पी वाले तत्वों के बीच अधिक सुगमता से बनते हैं। आयनन एन्थैल्पी तथा इलेक्ट्रान लब्धि एन्थैल्पी को $kJ\ mol^{-1}$ में व्यक्त करते हैं।

अधिकांश आयनिक यौगिकों के धनायन धात्विक तत्वों से तथा ऋणायन, अधात्विक तत्वों से निर्मित होते हैं। अमोनियम आयन, NH_4^+ (दो अधात्विक तत्वों द्वारा निर्मित) इस का अपवाद है। यह अनेक यौगिकों में धनायन के रूप में होता है।

आयनिक यौगिकों के क्रिस्टल में धनायन तथा ऋणायन त्रिविमीय रूप में नियमित रूप से व्यवस्थित रहते हैं। यह आपस में कूलामी अन्योन्य (Coulombic interaction) बलों से जुड़े रहते हैं। ये यौगिक विभिन्न क्रिस्टलीय संरचनाओं में क्रिस्टलित होते हैं। जिसका निर्धारण आयनों का आकार, उनका निचयन (packing) क्रम तथा अन्य कारण करते हैं। उदाहरणस्वरूप, सोडियम क्लोराइड, NaCl (खनिज नमक) की क्रिस्टल संरचना नीचे दर्शाई गई है।

खनिज नमक संरचना

सर्वप्रथम बॉर्न तथा लाण्डे (Born and Lande) ने जालक एंथैल्पी का सैद्धान्तिक विवेचन प्रस्तुत किया। उन्होंने जालक एन्थैल्पी की गणना के लिए निम्नलिखित समीकरण दिया :

$$U_o = \frac{AN_A|z^+||z^-|e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}(1-1/n)$$

जहाँ U_0 जालक एन्थैल्पी है ; A, मैडेलुंग नियतांक (यह समीपस्थ एवं दूरस्थ आयनों के मध्य अन्योन्य क्रिया पर आधारित होता है; N_A आवोगाद्रो संख्या, Z^+ धनायन पर आवेश; Z^- ऋणायन पर आवेश, e, इलेक्ट्रॉन पर आवेश; π नियतांक (3.14159); निर्वात में परावैधुतांक; ro, अन्तर-आयनिक दूरी; n, प्रतिकर्णी पद के रूप में बॉर्न घातांक हैं। अधिक शुद्ध गणनाओं में अन्य परिवर्ती (variable) कारकों, जैसे, वाण्डर वाल्स बल, परमशून्यांकी ऊर्जा तथा ऊष्मा धारिता को भी सम्मिलित किया जाता है। उपर्युक्त तथा अन्य समीकरणों का विस्तृत वर्णन इस पुस्तक के क्षेत्र से बाहर है।

आयनिक ठोस के लिए इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी तथा आयनन एंथैल्पी का योग धनात्मक होने पर भी क्रिस्टल जालक के बनने के कारण मुक्त ऊर्जा के कारण क्रिस्टल संरचना स्थायित्व ग्रहण करती है। जैसा कि आगे स्पष्ट किया गया है, यह ऊर्जा जालक विरचन (Lattice formation) एंथैल्पी के ऋणात्मक मान के तुल्य है। उदाहरणस्वरूप, Na से Na^+ बनने के लिए आयनन एंथैल्पी 495.8 kJ mol^{-1} है जबकि $Cl(g) + e^-(g) = Cl^-(g)$ की इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी केवल 348.7 kJ mol^{-1} है। इन दोनों का योग 147.1 kJ mol^{-1} है जिसकी पूर्ति NaCl की जालक विरचन एन्थैल्पी द्वारा की जाती है जिसका मान 788 kJ mol^{-1} है। **अतः किसी आयनिक यौगिक की जालक विरचन एन्थैल्पी उस यौगिक के स्थायित्व का गुणात्मक माप होती है।** चूंकि आयनिक यौगिकों के विरचन में जालक एंथैल्पी महत्वपूर्ण भूमिका निभाती है, अतः आईए हम इसके विषय में कुछ और जानकारी प्राप्त करें।

6.2.1 जालक एन्थैल्पी (जालक ऊर्जा) (Lattice Enthalpy) (Lattice energy)

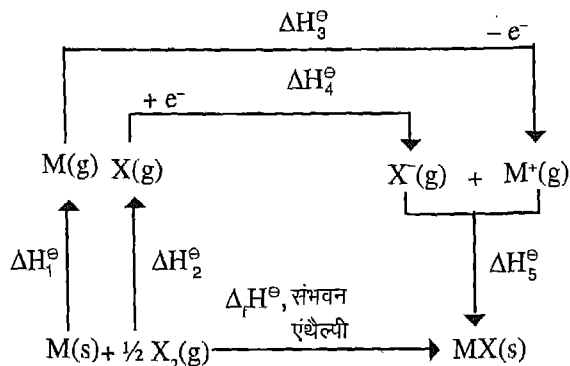
किसी ठोस के एक मोल आयनिक यौगिक को गैसीय आयनों में प्रथक करने के लिए आवश्यक ऊर्जा उसकी जालक एंथैल्पी कहलाती है। उदाहरणस्वरूप, NaCl की जालक एंथैल्पी 788 kJ mol^{-1} है। इसका अर्थ यह है कि एक मोल ठोस NaCl को, एक मोल $Na^+(g)$ तथा एक मोल $Cl^-(g)$ में अनंत दूरी पर पृथक करने के लिए 788 kJ ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

इस प्रक्रिया में विपरीत आवेश वाले आयनों में आकर्षण बल तथा समान आवेश वाले आयनों में प्रतिकर्षण बल, दोनों ही भाग लेते हैं। ठोस क्रिस्टल त्रिविमीय होता है, अतः केवल आकर्षण तथा प्रतिकर्षण बलों की अन्योन्य क्रिया से ही जालक एंथैल्पी की गणना करना सम्भव नहीं है। इसमें क्रिस्टल ज्यामितीय से संबंधित कारकों को भी सम्मिलित करना आवश्यक है।

6.2.2 बॉर्न हाबर चक्र (जालक एन्थैल्पी का निर्धारण)

हम देख चुके हैं कि जालक एन्थैल्पी की गणना प्रत्यक्ष रूप से अति कठिन हैं क्योंकि प्रायः आवश्यक आंकड़े उपलब्ध नहीं होते है। अतः इसे बॉर्न हाबर चक्र की सहायता से अप्रत्यक्ष विधि द्वारा ज्ञात किया जाता है। यह चक्र बॉर्न तथा हाबर द्वारा विकसित किया गया था तथा इसमें आयनन एंथैल्पी, इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी तथा अन्य आंकड़ो की सहायता से जालक एंथैल्पी की गणना की जाती है। यह विधि **हेस नियम** (इकाई 5) पर आधारित है। इस नियम के अनुसार, किसी अभिक्रिया की एंथैल्पी चाहे अभिक्रिया एक पद में हो अथवा कई पदों में, समान होती है।

इस अभिधारणा (postulate) के अनुसार, आयनिक यौगिक का बनना सीधा उसके घटक तत्वों के संयोजन से हो सकता है अथवा उस आयनिक यौगिक के बनने की प्रक्रिया विभिन्न चरणों में हो सकती है जैसे कि तत्वों का वाष्पीकरण, गैसीय परमाणुओं का आयनों में परिवर्तन तथा गैसीय आयनो के संयोजन द्वारा आयनिक ठोस का बनना।

बॉर्न-हाबर चक्र की सहायता से सरल आयनिक ठोस की जालक एन्थैल्पी की गणना, क्षार धातु हैलाइड, MX के उदाहरण की सहायता से स्पष्ट की जा सकती है। इसे चित्र 6.1 में दर्शाया गया है।

चित्र 6.1 ठोस M X के बनने का बॉर्न.हाबर चक्र

[जबकि $\Delta H_1^\ominus$, $\Delta H_2^\ominus$, $\Delta H_3^\ominus$, $\Delta H_4^\ominus$, तथा $\Delta H_5^\ominus$, निम्नलिखित परिवर्तनों के क्रमशः एन्थैल्पी मान है : M(s)का M(g) में उर्ध्व-पातन (Sublimation); ½ X_2(g) का X(g) में वियोजन; M(g) का M^+(g) मे आयनन; X(g) द्वारा e^- ग्रहण कर X^- (g) में परिवर्तन तथा M^+(g) और X^-(g) द्वारा जालक विरचन।]

अतः हेस अनुसार,

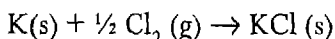
$$\Delta_f H^\ominus = \Delta H^\ominus_1 + \Delta H^\ominus_2 + \Delta H^\ominus_3 + \Delta H_4 + \Delta H^\ominus_5 \text{]}.$$

उदाहरण 6.3

KCl की जालक एंथैल्पी की गणना

हल

आइए हम KCl की जालक एन्थैल्पी की गणना बॉर्न चक्र की सहायता से समग्र अभिक्रिया के लिए करते हैं

$K(s) + \frac{1}{2} Cl_2 (g) \rightarrow KCl (s)$

मानक एंथैल्पी परिवर्तन $\Delta_f H^\ominus$ का मान – 438 kJ mol^{-1} है।

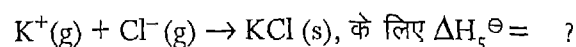
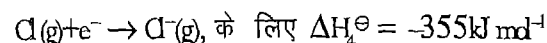
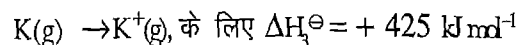
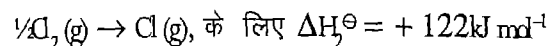
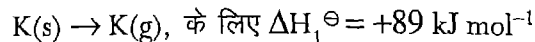
चूंकि यह अभिक्रिया, अभिकारकों तथा उत्पादों की मानक अवस्था (1 बार (bar) पर) सम्पन्न होती है; अतः, एंथैल्पी परिवर्तन का मान K Cl की मानक संभवन-एंथैल्पी के तुल्य है। बॉर्न-हाबर चक्र के अनुसार K Cl का विरचन पाँच विभिन्नों चरणों के रूप में देखा जा सकता है। इन चरणों के एंथैल्पी परिवर्तनों का योग समग्र अभिक्रिया के मानक एंथैल्पी परिवर्तन के तुल्य, अर्थात-438 kJ mol^{-1} होगा।

$K(s) \rightarrow K(g)$, के लिए $\Delta H_1^\ominus = +89$ kJ mol^{-1}

$\frac{1}{2}Cl_2 (g) \rightarrow Cl (g)$, के लिए $\Delta H_2^\ominus = + 122$kJ mol^{-1}

$K(g) \rightarrow K^+(g)$, के लिए $\Delta H_3^\ominus = + 425$ kJ mol^{-1}

$Cl (g) + e^- \rightarrow Cl^-(g)$, के लिए $\Delta H_4^\ominus = -355$kJ mol^{-1}

$K^+(g) + Cl^- (g) \rightarrow KCl (s)$, के लिए $\Delta H_5^\ominus =$?

अंतिम समीकरण का विपरीत समीकरण, अर्थात् $KCl (s) \rightarrow K^+ (g) + Cl^- (g)$ की जालक एंथैल्पी को परिभाषित करता है। अतः जालक एंथैल्पी, $\Delta H_5^\ominus$ के तुल्य होती है परन्तु उसका चिह्न् विपरीत होता है।

हेस नियम के अनुसार, $\Delta H^\ominus$ (समग्र) = $\Delta H^\ominus_1 + \Delta H^\ominus_2 + \Delta H^\ominus_3 + \Delta H^\ominus_4 + \Delta H^\ominus_5$

$438 = + 89 + 122 + 425 - 355 + \Delta H^\ominus_5$

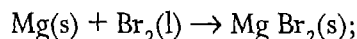
$\Delta H^\ominus_5 = -719$ kJ mol^{-1}

अतः KCl की जालक एंथैल्पी = 719 kJ mol^{-1}.

उदाहरण 6.4

दिए गए आंकड़ों की सहायता से $Mg Br_2$ की जालक एन्थैल्पी की गणना

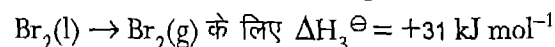
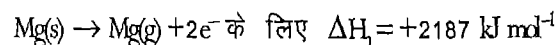
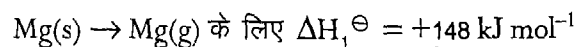
हल

निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार

$Mg(s) + Br_2(l) \rightarrow Mg Br_2(s)$; $\Delta_f H^\ominus = -524$ kJ mol^{-1}

निम्नलिखित विभिन्न पदों द्वारा $Mg Br_2$ को प्राप्त किया जा सकता है।

$Mg(s) \rightarrow Mg(g)$ के लिए $\Delta H_1^\ominus = +148$ kJ mol^{-1}

$Mg(s) \rightarrow Mg(g) + 2e^-$ के लिए $\Delta H_2 = +2187$ kJ mol^{-1}

$Br_2(l) \rightarrow Br_2(g)$ के लिए $\Delta H_3^\ominus = +31$ kJ mol^{-1}

मैक्स बॉर्न, (Max Born) (1882-1972),जर्मन भौतिकी वैज्ञानिक को आधुनिक भौतिक शास्त्र की नींव रखने वाले वैज्ञानिकों में से एक माना जाता है। उन्हें कणों के तरंग-फलन की व्याख्या करने के लिए सन 1965 भौतिक शास्त्र में नोबेल पुरस्कार द्वारा सम्मानित किया गया।

फ्रिट्ज्स हाबर Fritz Heber (1868-1934) जर्मन रसायनज्ञ वैज्ञानिक थे। उन्होंने वायुमंडलीय नाइट्रोजन से अमोनिया संश्लेषित करने की विधि विकसित की। उन्हें सन 1918 में रसायन शास्त्र में नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया।

$Br_2(g) \rightarrow Br(g)$ के लिए $\Delta H_4^\ominus = +193 \text{ kJ mol}^{-1}$

$Br(g) + e^- \rightarrow Br^-(g)$ के लिए $\Delta H_5^\ominus = -331 \text{ kJ mol}^{-1}$

$Mg^{2+}(g) + 2Br^-(g) \rightarrow MgBr_2(s)$ के लिए $\Delta H_6^\ominus = ?$

अतः

$\Delta_f H^\ominus = \Delta H_1^\ominus + \Delta H_2^\ominus + \Delta H_3^\ominus + \Delta H_4^\ominus + \Delta H_5^\ominus + \Delta H_6^\ominus,$

$\Delta H_6^\ominus = \Delta_f H^\ominus - (\Delta H_1^\ominus + \Delta H^\ominus_2 + \Delta H^\ominus_3 + \Delta H^\ominus_4 + \Delta H^\ominus_5,$

$= -524 - \{+148 + 2187 + 31 + 139 + 2(-331)\} \text{kJ mol}^{-1}$

$= -2421 \text{ kJ mol}^{-1}$

अतः $MgBr_2$ की जालक एन्थैल्पी $= -\Delta H_6^\ominus = 2421 \text{ kJ mol}^{-1}$

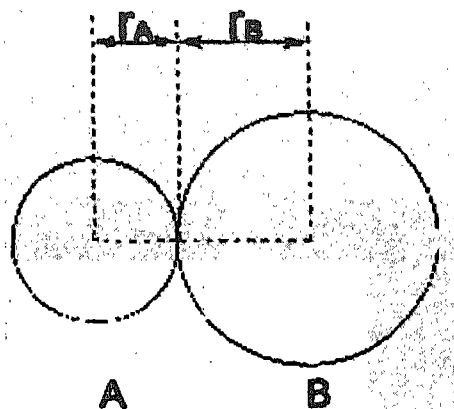
जालक एन्थैल्पी के कुछ प्रमुख परिणाम :

- जालक एंथैल्पी का मान जितना अधिक होगा, आयनिक यौगिक उतना ही अधिक स्थाई होगा।
- आयनों पर आवेश बढ़ने तथा उनकी त्रिज्या घटने पर जालक एंथैल्पी का मान बढ़ता है।
- जालक एंथैल्पी के मान आयनिक यौगिकों की विलेयता को प्रभावित करते हैं।

6.3 सहसंयोजी आबंध

सहसंयोजी आबंध (Covalent Bond) की लूईस-लैंगम्यूर (Lewis-Langmuir) अवधारणा का वर्णन उपभागों 6.1.1 तथा 6.1.2 में किया जा चुका है। सहसंयोजी आबंध की कुछ प्रमुख विशिष्टताएं, आबंध लम्बाई, आबंध-एंथैल्पी, तथा आबंध कोटि हैं जिनकी चर्चा इस भाग में की जाएगी।

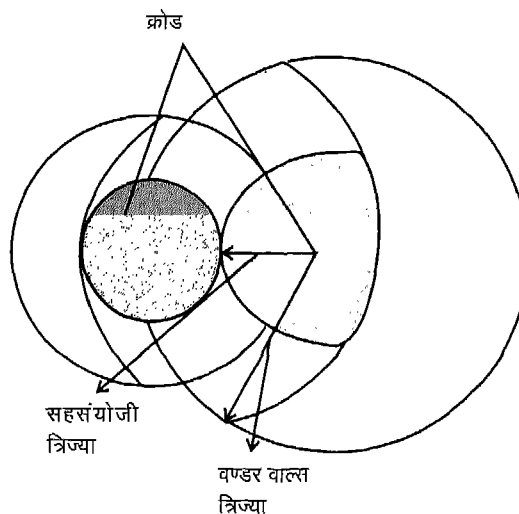
6.3.1 आबंध लम्बाई (Bond length)

किसी अणु में आबंधित परमाणुओं के नाभिकों के बीच साम्यावस्था दूरी आबंध लम्बाई कहलाती है। आबंध लम्बाई स्पेक्ट्रमी, ऐक्स-किरण विवर्तन तथा इलेक्ट्रॉन-विवर्तन (electron diffraction) विधियों की सहायता से ज्ञात की जाती है। इन तकनीकों का अध्ययन आप उच्च कक्षाओं में करेगें। आबंधित युग्म में से प्रत्येक परमाणु का आबंध-लम्बाई में योगदान होता है। सहसंयोजी आबंध में प्रत्येक परमाणु का योगदान उस परमाणु की **सहसंयोजी त्रिज्या** कहलाती है।

चित्र 6.2 सहसंयोजी अणु में आबंध लम्बाई

$R = r_A + r_B$

जबकि R आबंध लम्बाई है तथा r_A व r_B क्रमशः परमाणुओं A तथा B की सहसंयोजी त्रिज्याएं हैं।

आवर्त सारणी में वर्ग (group) में नीचे की ओर बढ़ने पर सहसंयोजी त्रिज्या बढ़ती है जबकि किसी आवर्त (period) में (*s* तथा *p* ब्लॉक के तत्वों के लिए) बाईं से दाईं ओर जाने पर सहसंयोजी त्रिज्या का मान घटता है (एकक 4 में देखिए)।

किसी परमाणु के क्रोड (Core) (जो सलंग्न परमाणु के क्रोड के सम्पर्क में होती है), की त्रिज्या उसकी सहसंयोजी त्रिज्या मानी जाती है, जबकि वाण्डर वाल्स त्रिज्या (van der Waals radius) संयोजी कोश सहित परमाणु का समग्र आकार प्रदर्शित करती है (चित्र 6.3)।

चित्र 6.3

कुछ एकल, द्वि- तथा त्रि-आबंधों की औसत लम्बाईयाँ सारणी 6.2 में दी गई हैं। कुछ सामान्य अणुओं की आंबध लम्बाईयाँ सारणी 6.3 में दी गई हैं।

सारणी 6.2 *कुछ एकल, द्वि.तथा त्रि.आबंधों की औसत लम्बाईयां*

आबंध का प्रकार	आबंध लम्बाई / pm
C-H	107
C-O	143
C=O	121
C-C	133
C=C	120
C-N	143
C=N	138
C=N	116
N-O	136
N=O	122
O-H	96

सारणी 6.3 *कुछ सामान्य अणुओं की आबंध.लम्बाईयाँ*

अणु	आबंध लम्बाई / pm
H_2^+(H-H^+)	106
H_2^+(H-H)	74
HF(H-F)	92
HCl (H-Cl)	127
HB (H-Br)	141
HI (H-I)	160
N_2 (N=N)	109
O_2 (O=O)	121
F_2 (F-F)	144
Cl_2(Cl-Cl)	199
Br2(Br-Br)	228
I_2 (I-I)	267

कुछ सामान्य तत्वों की सहसंयोजी त्रिज्याएँ सारणी 6.4 में दी गई हैं।

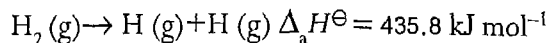
सारणी 6.4 सहसंयोजी त्रिज्या, $*r_{cov}$ (pm)

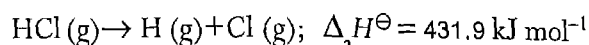
H	37						
C	77(1)	N	74 (1)	O	66(1)	F	64
	67 (2)		65(2)		57 (2)	Cl	99
	60(3)		55(3)				
		P	110	S	104(1)	Br	114
					95(2)		
		As	121	Se	104	I	133
		Sb	141	Te	137		

* दिए गए मान एकल आबंधों के लिए हैं। एकल आबंध के अतिरिक्त आबंध का प्रकार (द्विबन्ध/त्रिबन्ध) को कोष्ठक में दर्शाया गया है। (आवर्ती प्रवृत्ति के लिए एकक 4 देखें)

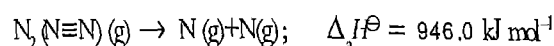
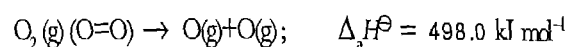
6.3.2 आबंध एंथैल्पी (Bond Enthalpy)

आबंध एंथैल्पी (Bond Enthalpy) का वर्णन इकाई 5 में किया जा चुका है। हम जानते हैं कि आबंध सामर्थ्य का निर्धारण आबंध वियोजन एंथैल्पी के रूप में किया जाता है। आबंध वियोजन एन्थैल्पी वह **एंथैल्पी** हैं जो एक मोल गैसीय अणु में किसी विशिष्ट आबंध को विदलित (cleavage) करने के लिए आवश्यक हो। उदाहरणस्वरूप, समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणु, जैसे H_2 के लिए,

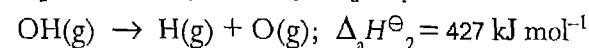
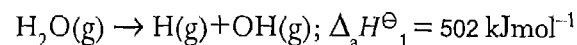
$$H_2\,(g) \rightarrow H\,(g) + H\,(g)\ \Delta_a H^\ominus = 435.8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

इसी प्रकार, किसी विषम नाभिकीय द्विपरमाणुक अणु, जैसे HCl के लिए,

$$HCl\,(g) \rightarrow H\,(g) + Cl\,(g);\ \ \Delta_a H^\ominus = 431.9\ \text{kJ mol}^{-1}$$

द्वि-आबंध तथा त्रि-आबंध वाले अणुओं, जैसे O_2 तथा N_2 के लिए,

$$O_2\,(g)\,(O{=}O) \rightarrow O(g) + O(g);\qquad \Delta_a H^\ominus = 498.0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$N_2\,(N{\equiv}N)\,(g) \rightarrow N\,(g) + N(g);\qquad \Delta_a H^\ominus = 946.0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

बहुपरमाणुवीय अणुओं में आंबध सामर्थ्य का निर्धारण अधिक जटिल होता है। उदाहरणस्वरूप, H_2O अणु में दो O-H आंबधों के विदलन के लिए आवश्यक उर्जा समान नहीं है।

$$H_2O(g) \rightarrow H(g) + OH(g);\ \Delta_a H^\ominus_1 = 502\ \text{kJmol}^{-1}$$

$$OH(g)\ \rightarrow\ H(g) + O(g);\ \ \Delta_a H^\ominus_2 = 427\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$\Delta H^\ominus$ मानों में अन्तर यह दर्शाता है कि परिवर्तित रासायनिक परिस्थिति के कारण द्वितीय *O-H* आबंध में कुछ परिवर्तन आता है। यही कारण है कि O-H आबंध की एंथैल्पी विभिन्न अणुओं जैसे CH_3OH (मेथेनॉल) तथा जल, में, भिन्न होती है। इसको प्राप्त करने के लिए कुल आबंध वियोजन एंथैल्पी के मान को विदलित आबंधों की संख्यां द्वारा विभाजित किया जाता है (देखें इकाई 5)।

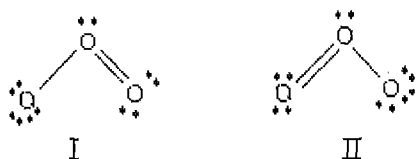
6.3.3 आबंध कोटि (Bond Order)

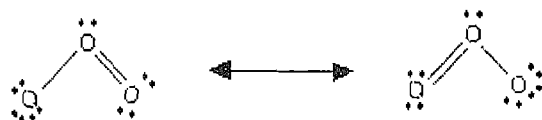
सहसंयोजी आबंध की लूईस व्याख्या के अनुसार किसी अणु में दो परमाणुओं के मध्य आबंधों की संख्या आबंध कोटि (bond order) कहलाती है। उदाहरण स्वरूप, H_2 (जिसमें एक सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म होता है), O_2 (जिसमें दो सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म हैं) तथा N_2 (जिसमें तीन सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म होते हैं) में आबंध कोटि क्रमशः 1, 2 तथा 3 है। इसी प्रकार, CO में (कार्बन तथा ऑक्सीजन के बीच तीन सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित हैं) आबंध कोटि 3 हैं। N_2 की आबंध कोटि 3 है तथा इसका $\Delta_a H^\ominus$ मान 946 kJ mol^{-1} है जो कि किसी द्विपरमाणवीय के मानों में सबसे अधिक मान है।

समइलैक्ट्रॉनी अणुओं तथा आयनों में आबंध कोटि समान होती है। उदाहरणस्वरूप, F_2 तथा O_2^{2-} में आबंध कोटि 1 है। N_2, CO एवं NO^+ की आबंध कोटि 3 है।

अणुओं के स्थायित्व को समझने के लिए एक उपयोगी सहसम्बन्ध यह है कि **आबंध कोटि बढ़ने पर आबंध एन्थैल्पी बढ़ती है जबकि आबंध लम्बाई घटती है।**

6.3.4 अनुनाद संरचनाएं (Resonance Structures)

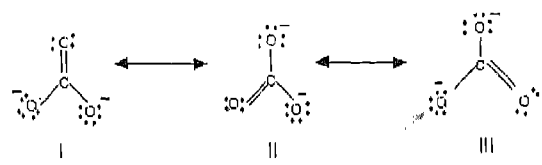
बहुधा यह देखा गया है कि प्रायोगिक निर्धारित प्राचलों (paramenters) के संदर्भ में किसी अणु के निरूपण के लिए एक लूईस संरचना पर्याप्त नहीं होती है। उदाहरण के लिए, ओजोन अणु को I तथा II दोनों संरचनाओं द्वारा समान रूप से निरूपित किया जा सकता है।

दोनों ही संरचनाओं में एक O–O एकल आंबध तथा एक O=O द्वि-आबंध उपस्थित है। सामान्य O–O तथा O=O आबंधों लम्बाईयाँ क्रमशः 148pm तथा 121pm हैं। प्रयोग द्वारा ज्ञात होता है कि O_3 अणु में ऑक्सीजन आंबधों की लम्बाईयाँ समान (128pm) हैं। अतः O_3 अणु में, ऑक्सीजन-ऑक्सीजन आंबध, द्वि-आंबध तथा एकल आबंधों का मध्यवर्ती है। उपर्युक्त संरचनाओं I तथा II में से कोई भी एक संरचना यौगिक को निरूपित नहीं कर सकती।

O_3 जैसे अणुओं की वास्तविक संरचना को स्पष्ट करने के लिए अनुनाद संकल्पना (Resonance Concept) को प्रस्तावित किया गया। **इस संकल्पना के अनुसार जब किसी अणु को केवल एक लूईस संरचना द्वारा निरूपित नहीं किया जा सके तो समान ऊर्जा नाभिकों की समान स्थितियों तथा समान आंबधी व अनांबधी इलेक्ट्रॉन युग्मों वाली कई संरचनाएँ, विहित (कैनॉनिकल) (Canonical) संरचनाओं के रूप में लिखी जाती हैं। इन कैनॉनिकल संरचनाओं का अनुनाद संकर अणु की वास्तविक संरचना को निरूपित करता है।** अतः O_3 की उपर्युक्त दो संरचनाएं उसकी कैनॉनिकल संरचनाएं हैं तथा उनका संकरित रूप O_3 की वास्तविक संरचना है। अनुनाद को दो सिरों वाले तीर द्वारा दर्शाया जाता है।

चित्र 6.4 O_3 अणु में अनुनाद I तथा II, दो कैनॉनिकल संरचनाएं प्रदर्शित करते हैं।

कार्बोनेट आयन तथा कार्बन डाईआक्साइड अणु अनुनाद संरचना के दो अन्य उदाहरण है।

उदाहरण 6.5
CO_3^{2-} की आयन की संरचना

हल

कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के मध्य दो एकल आबंध तथा एक द्वि-आबंध वाली लूईस संरचना, कार्बोनेट आयन की वास्तविक संरचना को निरूपित करने के लिए अपर्याप्त है क्योंकि इसके अनुसार तीन कार्बन-ऑक्सीजन आबंधों की लम्बाईयाँ भिन्न होनी चाहिएँ। परन्तु प्रायोगिक परिमाणों के अनुसार, तीनों कार्बन-ऑक्सीजन आबंधों की लम्बाई समान होती है। अतः कार्बोनेट आयन की वास्तविक संरचना निम्नलिखित तीन कैनॉनिकल संरचनाओं (I, II, तथा III) की अनुनाद संकर होती है।

चित्र 6.5 CO_3^{2-} में अनुनाद I, II तथा III, तीन कैनॉनिकल संरचनाएं प्रदर्शित करते हैं।

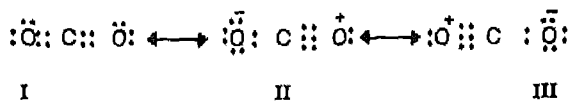
उदाहरण 6.6
CO_2 अणु की संरचना

हल

CO_2 अणु में प्रयोग द्वारा निर्धारित कार्बन-ऑक्सीजन आबंध लम्बाई 115pm है। सामान्य कार्बन-ऑक्सीजन द्वि-आबंध (C=O) तथा कार्बन-ऑक्सीजन त्रि-आबंध (C≡O) की लम्बाईयाँ क्रमशः 121pm तथा 110pm हैं। CO_2 में कार्बन-ऑक्सीजन आबंध लम्बाई (115pm) (C=O) तथा (C≡O) आबंध लम्बाईयों के बीच होती है। इससे स्पष्ट है कि CO_2

की वास्तविक संरचना केवल एक लूईस संरचना के आधार पर प्रदर्शित नहीं की जा सकती। अतः एक से अधिक लूईस संरचनाएं लिखना आवश्यक हो जाता है। CO_2 की वास्तविक संरचना कैनॉनिकल संरचनाओं, I, II, तथा III की अनुनाद संकर होती है।

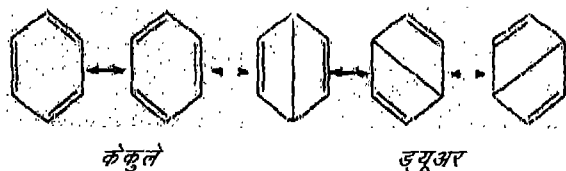
:Ö:: C:: Ö: ⟷ :Ö: C ⋮ Ö: ⟷ :Ö ⋮ C :Ö:

I II III

चित्र 6.6 CO_3^{2-} में अनुनाद I, II तथा III, तीन कैनॉनिकल संरचनाएं।

उल्लेखनीय है :

- अनुनाद, अणु को स्थायित्व प्रदान करता है क्योंकि अनुनाद संकर की ऊर्जा किसी भी कैनॉनिकल संरचना की ऊर्जा से कम होती है।
- अनुनाद के कारण आबंधों के लक्षण (आबंध लम्बाईयाँ इत्यादि) औसत मान प्राप्त करते हैं।

अतः O_3 के अनुनाद संकर की ऊर्जा दोनों कैनॉनिकल संरचनाओं I, तथा II में से प्रत्येक से कम है। (चित्र 6.4)

समान ऊर्जा वाली व्यक्तिगत (individual) संरचनाएं अनुनाद संकर में समान रूप से योगदान देती हैं। उच्चतर ऊर्जा वाली कैनॉनिकल संरचनाएं भी अनुनाद संकर में योगदान देती है किन्तु उनका योगदान कम होता है। उदाहरणस्वरूप, बेंजीन की निम्नलिखित उच्च ऊर्जा वाली तीन तुल्य ड्यूअर संरचनाओं का बेंजीन के अनुनाद संकर में योगदान निम्न ऊर्जा की दो तुल्य केकुले संरचनाओं की अपेक्षा कम होता है।

चित्र 6.6 दो तुल्य केकुले संरचनाएं और तीन तुल्य ड्यूअर संरचनाएं केकुले संरचनाओं की ऊर्जा, ड्यूअर संरचनाओं की अपेक्षा कम होती है।

अनुनाद के संदर्भ में अनेक **भ्रम** हैं जिनको स्पष्ट करना आवश्यक है। हमको यह याद रखना चाहिए कि

- कैनॉनिकल संरचनाओं का वास्तविक अस्तित्व नहीं होता है।
- ऐसा नही है कि अणु कुछ समय एक कैनॉनिकल संरचना के रूप में रहता है। तथा किसी दूसरे समय में दूसरी कैनॉनिकल संरचना के रूप में।
- विभिन्न कैनॉनिकल संरचनाओं में, चलावयवता में दो चलावयवों (जैसे कीटो तथा ईनॉल) के मध्य साम्य जैसा कोई साम्य नहीं होता है।
- वास्तविक रूप में अणु की केवल एक संरचना होती है जो कैनॉनिकल संरचनाओं की अनुनाद संकर होती है उसे केवल एक लूईस संरचना द्वारा प्रदर्शित नहीं किया जा सकता है। अनुनाद के विषय में हम और अध्ययन इस इकाई में आगे (भाग 6.5) करेगें जब संयोजकता आबंध सिद्धान्त (Valence bond Theory) का वर्णन किया जाएगा।

6.3.5 विधुत ऋणात्मकता (Electronegativity)

किसी तत्व के परमाणु द्वारा रासायनिक आबंध के इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करने की क्षमता तत्व की विद्युत ऋणात्मकता (electronegativity) χ कहलाती है। उदाहरणस्वरूप, HF अणु में उच्च विद्युत ऋणात्मकता वाली फ्लुओरीन, हाइड्रोजन तथा फ्लुओरीन के बीच सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म को अपनी ओर आकर्षित करती है। दूसरे शब्दों में, सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म हाइड्रोजन की अपेक्षा फ्लुओरीन के अधिक निकट रहता है। यह ध्यान देनें योग्य है कि यथार्थ सहसंयोजी आबंध (True Covalent bond) में इलेक्ट्रॉन युग्म दोनों परमाणुओं के मध्य समान रूप से सहभाजित होता है, जैसे H_2 अणु में। अतः विद्युत ऋणात्मकता सहसंयोजी आबंधों की प्रकृति को प्रभावित करने वाला एक प्रमुख कारक है।

विद्युत् ऋणात्मकता का मात्रात्मक पैमाना विकसित करने के कई प्रयास किए गए हैं। **पॉलिंग-पैमाना** आबंध की विरचन ऊर्जाओं पर आधारित है। पॉलिंग के अनुसार A–A तथा B–B आबन्धों की औसत ऊर्जा की तुलना में A–B आबन्ध की अधिक ऊर्जा (Δ) को सहसंयोजी आबंध में आयनिक योगदान से सहसम्बन्धित किया जा सकता है। उन्होंने (पालिंग) A तथा B की विद्युत ऋणात्मकताओं के बीच का अन्तर निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102\sqrt{(\Delta)/\text{kJ mol}^{-1}}$$

जबकि $\Delta = E(A\text{-}B) - 1/2\,[E\,(A\text{-}A) + E\,(B\text{-}B)]$

उल्लेखनीय है कि $E_{A\text{-}B}$ का मान सहसंयोजी A-A तथा सहसंयोजी B-B की ऊर्जाओं के औसत मान से अत्यधिक

भिन्न हो तो ऐसी स्थिति में A तथा B परमाणुओं के विद्युत् ऋणात्मक के मानों में अन्तर अधिक होगा।

पालिंग विद्युत् ऋणात्मक का सीधा सम्बन्ध किसी तत्व की आक्सीकरण संख्या से है (एकक 9 देखिए)। साधारणतया विद्युत ऋणात्मकता के दिए गए मान तत्व की उच्चतम आक्सीजन अवस्था के लिए होते हैं।

विद्युत ऋणात्मक का एक अन्य उपयोगी पैमाना राबर्ट मुलीकन (Robert Mulliken) द्वारा प्रस्तावित किया गया है। हम जानते हैं कि कोई परमाणु इलेक्ट्रॉन का परित्याग कर अथवा ग्रहण कर क्रमशः धनायन अथवा ऋणायन में परिवर्तित हो जाता है।

हम यह भी जानते है कि इलेक्ट्रॉन की हानि परित्याग का सम्बन्ध आयनन एंथैल्पी से होता है तथा इलेक्ट्रॉन लब्धि का सम्बन्ध इलेक्ट्रॉन-लब्धि-एंथैल्पी (लगभग इलेक्ट्रॉन बन्धुता) से होता है। इसका अर्थ यह हुआ कि उच्च आयनन एंथैल्पी तथा निम्न इलेक्ट्रॉन-लब्धि-एंथैल्पी (या उच्च इलेक्ट्रॉन बंधुता) वाला परमाणु, इलेक्ट्रॉनो को अपनी ओर आकर्षित करेगा, अतः उसकी उच्च विद्युत् ऋणात्मकता होगी। परन्तु दूसरी ओर निम्न आयनन एंथैल्पी तथा उच्च इलेक्ट्रॉन-लब्धि-एंथैल्पी (कम इलेक्ट्रॉन बंधुता) वाले परमाणु की प्रवृति इलेक्ट्रॉन को मुक्त करने की होगी, अर्थात इसकी इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर आकर्षित करनें की क्षमता कम होगी। अतः इसकी विद्युत् ऋणात्मकता निम्न होगी। **मुलिकन विद्युत-ऋणात्मकता** जो निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित की जाती है, पॉलिग विद्युत्-ऋणात्मक पैमानें के अनुसार सोपानित (scaled down) की जाती है।

$$\chi_M = ½ (I+Ae) = \frac{1}{2} (\Delta_1 H + \Delta egH)$$

जबकि I = आयनन विभव और Ae = इलेक्ट्रॉन बन्धुता हैं।

यद्यपि विद्युत्-ऋणात्मकता तथा इलेक्ट्रॉन-बन्धुता (इलेक्ट्रॉन-लब्धि-एंथैल्पी) आपस में सम्बन्धित हैं परन्तु उनके अर्थ भिन्न हैं। **इलेक्ट्रॉन-बन्धुता का सम्बन्ध विलागित (isolated) परमाणु द्वारा एक इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर आकर्षित करने से है, जबकि किसी परमाणु की विद्युत्-ऋणात्मकता, एक अन्य परमाणु के साथ रासायनिक रूप में उपस्थित सहसंयोजी इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करना है। इलेक्ट्रॉन-बंधुता को प्रायोगिक विधियों द्वारा ज्ञात किया जा सकता है। जबकि विद्युत्-ऋणात्मक एक आपेक्षिक संख्या है।**

तालिका 6.5 विद्युत्-ऋणात्मकताओं के पॉलिग तथा मुलिकन* (टेढ़े अक्षरों में) मान

H 2.20 *3.06*							
Li 0.98 *1.28*	**Be** 1.57 *1.98*	**B** 2.04 *1.83*	**C** 2.55 *2.67*	**N** 3.04 *3.08*	**O** 3.44 *3.22*	**F** 3.92 *4.43*	**Ne** *4.60*
Na 0.93 *1.21*	**Mg** 1.31 *1.63*	**Al** 1.61 *1.37*	**Si** 1.90 *2.03*	**P** 2.19 *2.39*	**S** 2.58 *2.65*	**Cl** 3.16 *3.54*	**Ar** *3.36*
K 0.82 *1.03*	**Ca** 1.00 *1.30*	**Ga** 1.81 *1.34*	**Ge** 2.01 *1.95*	**As** 2.18 *2.26*	**Se** 2.55 *2.51*	**Br** 2.96 *3.24*	**Kr** 3.0 *2.98*
Rb 0.82 *0.99*	**Sr** 0.95 *1.21*	**In** 1.78 *1.30*	**Sn** 1.96 *1.83*	**Sb** 2.05 *2.06*	**Te** 2.10 *2.34*	**I** 2.66 *2.88*	**Xe** 2.6 *2.59*
Cs 0.79	**Ba** 0.89	**Tl** 2.04	**Pb** 2.33	**Bi** 2.02			

* मूलिकन इलेक्ट्रॉन वोल्ट में 1/2 (I+E) के मानों को 3.17 से विभाजित कर विद्युत्-ऋणात्मकता मानों को पॉलिंग मानों के अनुरूप सोपानित (scaled down) किया गया है।

6.3.6 आबंध-ध्रुवणा (Polarity of Bonds)

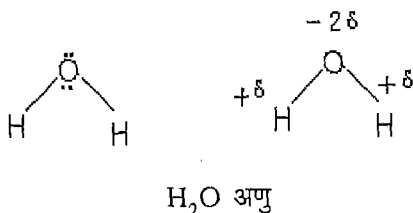
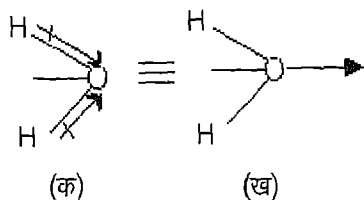
किसी आबंध का सौ प्रतिशत आयनिक होना अथवा सहसंयोजी होना, एक आदर्श स्थिति है, परन्तु वास्तव में कोई भी आबंध (अथवा यौगिक) पूर्ण रूप से सहसंयोजी अथवा आयनिक नहीं होता। यहां तक कि दो हाइड्रोजन परमाणुओं के मध्य सहसंयोजी आबंध की प्रकृति भी आंशिक आयनिक होती है (भाग 6.5)।

सहसंयोजी आबंधी अणुओं, H_2, Cl_2, F_2 में आबंध एक ही तत्व के दो परमाणुओं के बीच होता है। वास्तव में इन अणुओं में इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के फलस्वरूप आबंध का बनना सहसंयोजी आबंध की चिरसम्मत व्याख्या है। परन्तु विस्तृत परिकलनों द्वारा यह ज्ञात होता है कि प्रायोगिक रूप में निर्धारित आबंध लम्बाईयों तथा आबंध एंथैल्पियों को तभी स्पष्ट किया जा सकता है जबकि आबंध की प्रकृति में आयनिक योगदान को भी सम्मिलित किया जाए। विषम नाभिकीय अणुओं, जैसे HF, में दो परमाणुओं के मध्य सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म फ्लुओरीन की ओर विस्थापित हो जाता है क्योंकि उसकी विद्युत् ऋणात्मकता हाइड्रोजन की अपेक्षा अत्यधिक है। इसके परिणामस्वरूप, आबंध और अणु ध्रुवित हो जाते हैं। अतः द्विध्रुवीय अणु का बनना इस प्रकार दिखाया जा सकता है :

$$H — F$$

ध्रुवण के कारण अणु में द्विध्रुव आघूर्ण (dipole moment) होता है।

इसी प्रकार की स्थिति, जल के त्रि-परमाणुक अणु में होती है जिसमें दो ऑक्सीजन-हाइड्रोजन सहसंयोजी आबंध उपस्थित हैं। ऑक्सीजन अपनी उच्च विद्युत् ऋणात्मकता के कारण इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर अधिक आकर्षित करता है जिसके फलस्वरूप वह द्विध्रुव का ऋण सिरा (negative end) बन जाता है जबकि दो हाइड्रोजन धन (positive end) सिरे होते हैं। साथ ही आक्सीजन परमाणु पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म भी द्विध्रुव आघूर्ण में योगदान करता है।

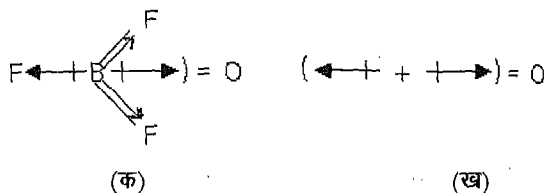
H_2O अणु

जल के अणु में, आबंध द्विध्रुव तथा परिणामी द्विध्रुव नीचे दर्शाए गए हैं :

नेट द्विध्रुव आघूर्ण μ = 1.85D = 6.17×10^{-30} Cm (1D=3.335×10^{-30} Cm)

(क) आबंध द्विध्रुव तथा (ख) परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण

रैखिक अणु, जैसे BeF_2, का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है क्योंकि दो समान आबंध-द्विध्रुव सीधी रेखा में विपरीत दिशा में उपस्थित होते हैं।

BeF_2 में आबंध द्विध्रुव $\qquad$ BeF_2 में परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण

BF_3 में अणु का द्विध्रुव आघूर्ण भी शून्य है यद्यपि कि B-F आबंध ध्रुवीय हैं। तीन आबंध आघूर्णों का नेट योग शून्य होता है, क्योंकि किन्ही दो आबंध घूर्णों का परिणामी योग तीसरे के समान परन्तु उसकी विपरीत दिशा में होता है। BF_3 अणु में, तीन F परमाणु समबाहु त्रिभुज के शीर्षों पर स्थित होते हैं तथा B परमाणु त्रिभुज के केन्द्र पर अवस्थित होता है।

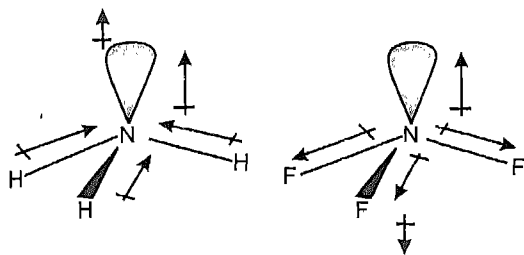
(क) $\qquad$ (ख)

BF_3 अणु, (क) आबंध द्विध्रुव का निरूपण $\qquad$ (ख) परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण का निरूपण

NH_3 तथा NF_3 अणु परिणामों द्विध्रुव आघूर्ण के विषय में एक रोचक उदाहरण प्रस्तुत करते हैं। यद्यपि नाईट्रोजन की अपेक्षा फ्लुओरीन की विद्युत् ऋणात्मकता अधिक होती है परन्तु NH_3 का परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण (4.90×10^{-30} Cm),

आयनिक आबंध के आंशिक सहसंयोजी लक्षण की विवेचना फाजान्स (Fajans) ने निम्नलिखित नियमों के अनुसार की:

- धनायन का आकार घटने तथा ऋणायन का आकार बढ़ने पर किसी आयनिक आबंध के सहसंयोजी लक्षण में वृद्धि होती है।
- धनायन और ऋणायन पर आवेश की मात्रा बढ़नें पर आयनिक आबंध के सहसंयोजी लक्षण में वृद्धि होती है।
- समान आकार और आवेश के धनायनों में से उस धनायन की ध्रुवण क्षमता अपेक्षाकृत अधिक होती है जिसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास संक्रमण धातुओं के अनुरूप $(n-1)d^n ns^0$ होता है अपेक्षाकृत गैस विन्यास ns^2np^6 के अनुरूप जैसा कि क्षार तथा क्षारीय मृदा धातु धनायनों में है। धनायन, ऋणायन के इलेक्ट्रॉनीय आवेश को अपनी ओर आकर्षित कर उसे ध्रुवित करता है जिसके कारण उनके मध्य आवेश की मात्रा बढ़ती है। यह प्रक्रिया सहसंयोजी आबंध निर्माण के अनुरूप है, अर्थात् दो नाभिकों के मध्य इलेक्ट्रॉनीय आवेश घनत्व में वृद्धि। धनायन की ध्रुवण क्षमता, ऋणायन की विपरीत (ध्रुवता) की मात्रा, इत्यादि वें कारक है जो सम्मिलित रूप से किसी आयनिक आबंध की सहसंयोजिक प्रकृति को निर्धारित करते हैं।

NH_3 के द्विध्रुव आधूर्ण (0.80 × 10^{-30} Cm) की अपेक्षा अधिक होता है। दोनों ही अणुओं में केन्द्रीय नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होता है जिसके आंबध आधूर्ण की दिशा N परमाणु के विपरीत होती है। जैसा कि नीचे दिखाया गया है, NH_3 का द्विध्रुव आधूर्ण NH_3 के द्विध्रुव आधूर्ण की अपेक्षा अधिक है।

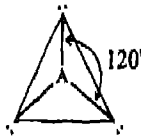
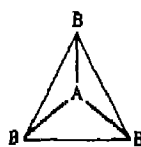
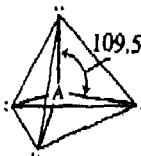
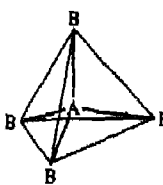
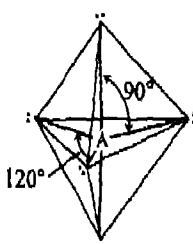
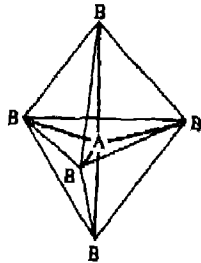
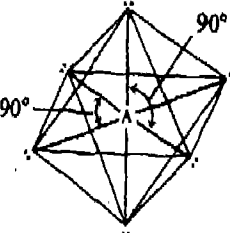
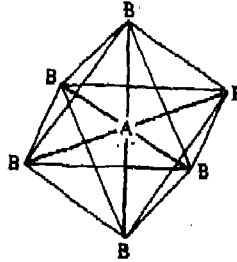
NH_3 में परिणामी द्विध्रुव आधूर्ण NF_3 = (4.90 × 10^{-30} Cm)

NF_3 में परिणामी द्विध्रुव आधूर्ण (0.80 × 10^{-30} Cm)

जिस प्रकार सहसंयोजी आबंध में आंशिक आयनिक लक्षण होता है; उसी प्रकार, आयनिक आबंध में भी आंशिक सहसंयोजी लक्षण होता है।

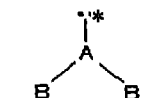
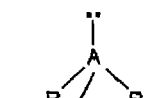
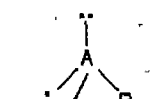
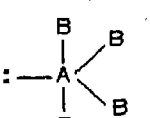
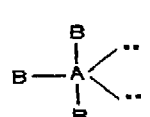
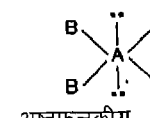
6.4 संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धान्त (वी एस ई पी आर) सिद्धान्त {अणुओं की आकृतियाँ (ज्यामिति)}[The Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) Theory [Shapes (Geometry) of Molecules]

अणुओं की विभिन्न आकृतियां होती हैं। कुछ सामान्य, ज्यामितीय रूप है : रेखिक (linear), त्रिकोणीय समतली (trigonal planar), चतुष्फलकीय (tetrahedral), वर्ग समतली (square planar), त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी (trigonal bipyramidal), वर्ग पिरैमिडी (square pyramidal), अष्टफलकीय (octahedral), पंचभुजीय द्विपिरैमिडी (pentagonal bipyramidal) तथा कई अन्य।

अणुओं के अनेक भौतिक तथा रासायनिक गुण उनकी आकृतियों के कारण उत्पन्न होते हैं तथा उससे प्रभावित होते हैं। उदाहरणस्वरूप, जल के कई गुणों को उसकी कोणीय आकृति के आधार पर स्पष्ट किया जा सकता है, जबकि रैखिक आकृति के आधार पर यह गुण समझाएं नहीं जा सकते हैं

आण्विक ज्यामिति का निर्धारण तथा अणुओं की विभिन्न वरीय आकृतियों को स्पष्ट करने के लिए विकसित सिद्धान्त रासायनिक आबंधन के अन्तर्गत आते हैं। **अणुओं की आकृति समझने के लिए संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (Valence Shell Electron Pair Repulsion) (वी एस ई पी आर) सिद्धान्त अति उपयोगी है।**

वास्तव में वी एस ई पी आर सिद्धान्त रासायनिक आबंधन का कोई मॉडल नहीं है। इसका उपयोग अणुओं की आकृति का पूर्वानुमान करने के लिए किया जाता है। वास्तव में, यह लूईस व्याख्या का ही विस्तार है जिसके आधार पर सरल बहु-परमाणुक अणुओं की आकृतियों का पूर्वानुमान सफलतापूर्वक किया जा सकता है। यह विधि सर्वप्रथम सन् 1940 में सिगविक तथा पॉवेल (Sidgwick and Powell) ने प्रतिपादित की थी जिसको नाइहोम तथा गिलेस्पी (Nyholm ad Gillespie) ने 1975 में और अधिक विकसित तथा संशोधित किया।

वी एस ई पी आर सिद्धान्त की मूलभूत धारणाएँ हैं :

- केन्द्रीय परमाणु के संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म एक दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं।
- ये इलेक्ट्रॉन युग्म त्रिविम में उन स्थितियों में अवस्थित होनें का प्रयत्न करते हैं जिसके फलस्वरूप उनमें प्रतिकर्षण न्यूनतम हो। इस स्थिति में उनके मध्य अधिकतम दूरी होती है।
- संयोजकता कोश को गोले के रूप में माना जाता है तथा इलेक्ट्रॉन युग्म गोलतः (Spherical) सतह पर एक दूसरे से अधिक दूरी पर स्थित होते हैं।
- बहु-आबंध को एकल इलेक्ट्रॉन युग्म तथा बहु-आबंध के दो अथवा तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों को एकल सुपर युग्म समझा जाता है।
- यदि अणु दो अथवा अधिक अनुनाद संरचनाओं द्वारा दर्शाया जा सके तो इस स्थिति में वी एस ई पी आर मॉडल ऐसी प्रत्येक संरचना पर लागू होता है।

वी एस ई पी आर मॉडल की सहायता से अणुओं की ज्यामितीय आकृतियों का पूर्वानुमान लगाने के लिए, अणओं को दो श्रेणियों में बाँटा जाता है : (i) वें अणु जिनमें केन्द्रीय परमाणु पर कोई भी एकाकी युग्म उपस्थित नहीं होता है तथा (ii) वें अणु जिनमें केन्द्रीय परमाणु पर एक अथवा अधिक एकाकी युग्म उपस्थित होते हैं। सारणी 6.6 में एकाकी युग्म रहित केन्द्रीय परमाणु A के चारों ओर इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था तथा AB_X प्रकार के कुछ अणुओं आयनों

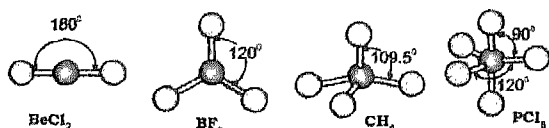
सारणी 6.6 एकाकी युग्म रहित केन्द्रीय परमाणु वाले अणुओं की ज्यामिति

इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था	आण्विक ज्यामिति	उदाहरण
2	180° रैखीय	B—A—B रैखीय	$BeCl_2$, $HgCl_2$
3	120° त्रिकोणीय समतली	त्रिकोणीय समतली	BF_3
4	109.5° चतुष्फलकीय	चतुष्फलकीय	CH_4, NH_4^+
5	90°, 120° त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी	त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी	PCl_5
6	90°, 90° अष्टफलकीय	अष्टफलकीय	SF_6

सारणी 6.7 कुछ सरल अणुओं/आयनों की आकृतियाँ (ज्यामिती) जिनमें केन्द्रीय परमाणु पर एक तथा अधिक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित हैं।

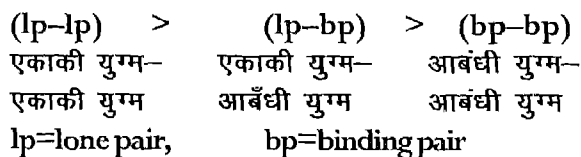
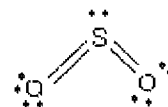
अणु का प्रकार	आबंधी युग्मों की संख्या	एकाकी युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रान युग्मों की व्यवस्था	आकृति (ज्यामिती)	उदाहरण
AB_2E	2	1	त्रिकोणीय समतली	मुड़ी हुई	SO_2, O_3
AB_3E	3	1	चतुष्कफलीय	त्रिकोणीय पिरैमिडी	NH_3
AB_2E_2	2	2	चतुष्कफलीय	मुड़ी हुई	H_2O
AB_4E	4	1	त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी	ढेंकुली	SF_4
AB_3E_2	3	2	त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी	T - आकृति	ClF_3
AB_5E	5	1	अष्टफलकीय	वर्ग-पिरैमिडी	BrF_5
AB_4E_2	4	2	अष्टफलकीय	वर्ग समतली	XeF_4

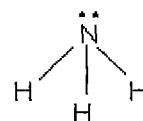
की ज्यामितीयां दर्शाई गई हैं। सारणी 6.7 में कुछ उन सरल अणुओं तथा आयनों की ज्यामिती दी गई हैं जिनके केन्द्रीय परमाणु पर एक अथवा अधिक एकाकी युग्म उपस्थित होते हैं।

अतः जैसा कि सारणी 6.6 में दर्शाया गया है, AB_2, AB_3, AB_4, AB_5, तथा AB_6, यौगिकों के अणुओं में केन्द्रीय परमाणु के A के चारों ओर इलेक्ट्रॉन युग्मों तथा B परमाणुओं की व्यवस्था क्रमशः इस प्रकार हैं : रैखिक, त्रिकोणीय समतल, चतुष्फलकीय, त्रिफलकीय-द्विपिरैमिडी, तथा अष्टफलकीय। इस प्रकार की ज्यामितियाँ क्रमशः $BeCl_2$, (AB_2), BF_3 (AB_3), CH_4 (AB_4), तथा PCl_5 (AB_5), अणुओं की होती है। इन अणुओं के गेंद-डंडी (Ball- Stick) मॉडल नीचे प्रदर्शित किए गए हैं।

चित्र 6.8 बिना एकाकी युग्म वाले केन्द्रीय परमाणु वाले अणुओं की आकृतियाँ

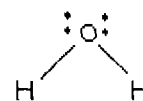
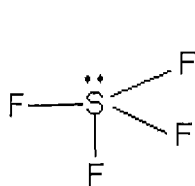
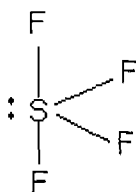
नाइहोम तथा गिलेस्पी (1957) नें वी एस ई पी आर मॉडल में सुधार किया। उन्होंने इस बात की ओर ध्यान दिलाया कि एकाकी युग्मों तथा इलेक्ट्रॉनों के आबंधी युग्मों के मध्य महत्वपूर्ण अन्तर होता है। एकाकी युग्म केन्द्रीय परमाणु पर स्थानगत (localised) होते हैं जबकि प्रत्येक आबंधी युग्म दो परमाणुओं के मध्य सहभाजित होता है। अतः किसी अणु में आबंधी इलेक्ट्रॉन युग्म की अपेक्षा एकाकी युग्म अधिक स्थान घेरता है। इसके कारण, एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों के मध्य, एकाकी युग्म-आबंधी युग्म तथा आबंधी युग्म-आबंधी युग्म की अपेक्षा अधिक प्रतिकर्षण होता है। **प्रतिकर्षण का घटता क्रम इस प्रकार है:**

(lp–lp)	**>**	**(lp–bp)**	**>**	**(bp–bp)**
एकाकी युग्म–एकाकी युग्म		**एकाकी युग्म–आबँधी युग्म**		**आबंधी युग्म–आबंधी युग्म**

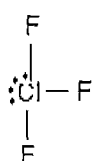
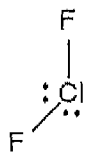
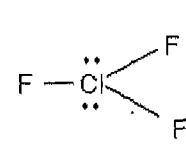
lp=lone pair, bp=binding pair

इन प्रतिकर्षण प्रभावों के कारण, अणु की संभावित आकृति तथा वास्तविक आकृति में भिन्नता होती है तथा आबंध कोणों में भी परिवर्तन होता है। सारणी 6.7 में सल्फर डाइऑक्साइड अणु (वर्ग AB_2E) में S परमाणु पर तीन इलेक्ट्रॉन युग्म हैं। अतः वास्तविक रूप से इसकी आकृति त्रिकोणीय समतल होनी चाहिए। परन्तु तीन में से एक इलेक्ट्रॉन युग्म एकाकी युग्म (lp) होनें के कारण SO_2 अणु की आकृति "मुड़ी" (bent) हुई है :

तथा lp–bp (एकांकी युग्म-आबंधी युग्म) प्रतिकर्षण bp–bp (आबंधी युग्म-आबंधी युग्म) प्रतिकर्षण की अपेक्षा अधिक होने के कारण $O\hat{S}O$ कोण का मान 120° से घट कर 119.5° हो जाता है।

अमोनिया अणु, NH_3 (AB_3E वर्ग) में तीन आबंधी युग्म तथा एक एकाकी युग्म उपस्थित हैं। चार इलेक्ट्रॉनों युग्मों का सैद्धान्तिक विन्यास चतुष्फलाकीय होना चाहिए। परन्तु NH_3 में एक एकांकी युग्म होनें के कारण NH_3 की ज्यामिती पिरैमिडीय है (N परमाणु पिरैमिड के शीर्ष पर स्थित है)।

तीन NH आबंध इलेक्ट्रॉन युग्म, एकांकी युग्म-आबंधी युग्म (lp–bp) प्रतिकर्षण के कारण समीप आ जाते हैं जिसमें फलस्वरूप $H\hat{N}H$ कोण 109°28' (चतुष्फलकीय कोण) से घट कर 107° हो जाता है।

जल अणु, H_2O (AB_2E_2 वर्ग) में दो आबंधी युग्म तथा दो एकांकी युग्म उपस्थित हैं। यद्यपि चार इलेक्ट्रॉन युग्मों का सब मिलकर विन्यास चतुष्फलकीय होना चाहिए, परन्तु H_2O में एकाकी युग्म-एकाकी युग्म (lp–lp), एकाकी युग्म-आबंधी युग्म (lp–bp), तथा आबंधी युग्म-आबंधी युग्म (bp–bp), प्रतिकर्षण के कारण $H\hat{O}H$ कोण का मान घट कर 104.5° हो जाता है तथा उसकी आकृति मुड़ी हुई होती है।

:Ö:
H H

किसी अणु की ज्यामिती का पूर्वानुमान लगानें के लिए नाइहोम-गिलैस्पी संशोधन की उपयोगिता को SF_4 अणु के उदाहरण द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है। केन्द्रीय सल्फर परमाणु पर पांच इलेक्ट्रॉन युग्म हैं जिनका विन्यास त्रिफलकीय द्वि-पिरैमिडीय होना चाहिए (सारणी 6.7) परन्तु इनमें से एक एकाकी युग्म है। अतः SF_4 की ज्यामिती नीचे (क) अथवा (ख) द्वारा दिखाई गई में से एक हो सकती है।

(क) एकाकी युग्म अक्षीय (axial) स्थिति में

(ख) एकाकी युग्म विषुवतीय (equatorial) स्थिति में

ज्यामिती (क) में, एकाकी युग्म की अक्षीय स्थिति होनें के कारण, 90° पर तीन एकाकी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण होते हैं। परन्तु ज्यामिती (ख) में एकाकी युग्म की स्थिति विषुवतीय होनें के कारण, केवल दो एकाकी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण होते हैं। अतः ज्यामिती (ख) की अधिक वरीयता होती है। (ख) में दी गई संरचना को विभिन्न नाम दिए गए हैं, जैसे, विकृत चतुष्फलक, वलित (folded) वर्ग, अथवा ढेंकुली (see-saw)।

एक अन्य उदाहरण ClF_3 अणु का है। इसमें पाँच इलेक्ट्रॉन युग्मों की त्रिफलकीय द्विपिरैमिडी (tbp) ज्यामिती अपेक्षित है। पर, इसमें दो एकाकी युग्म तथा तीन आबंधी युग्म होनें के कारण निम्नलिखित तीन ज्यामितियाँ सम्भव हैं :

(क) विषुवतीय तल में दो एकाकी युग्म

(ख) एक एकाकी युग्म विषुवतीय तलमें दूसरा अक्षीय स्थिति में

(ग) अक्षीय स्थितियों में दो एकाकी युग्म

तीन ज्यामितियों में एकाकी युग्म-एकाकी युग्म, आबंधी युग्म-एकांकी युग्म-आबंधी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षणों की गणना यह दर्शाती हैं कि ज्यामिती (क) सर्वाधिक स्थाई है। अतः ClF_3 की संरचना T भांति है।

वी एस ई पी आर मॉडल की सहायता से अनेक अणुओं, विशेष रूप से p- ब्लॉक के तत्वों द्वारा निर्मित यौगिकों, की ज्यामितियों का पूर्वानुमान अधिकाशतः सही रूप से लगाया जा सकता है। यहाँ तक कि, सम्भावित संरचनाओं में ऊर्जा अंतर कम होने पर भी इसके द्वारा वास्तविक संरचना का पूर्वानुमान सफलतापूर्वक किया जा सकता है। आण्विक ज्यामिती पर "इलेक्ट्रॉन युग्म" प्रतिकर्षण के प्रभाव के विषय में वी एस ई पी आर मॉडल का सैद्धान्तिक आधार स्पष्ट नहीं हैं। इसके विषय में अभी भी शंकाएँ उठाई जाती हैं तथा यह विवेचन का विषय बना हुआ है।

6.5 संयोजकता आबंध सिद्धान्त (Valence Bond Theory)

हम देख चुके हैं कि यद्यपि रासायनिक आबंधन का लूईस सिद्धान्त अणुओं की रासायनिक संरचनाएँ लिखने में सहायक हैं परन्तु यह इस बात को स्पष्ट नहीं करता कि रासायनिक आबंध क्यों बनता है। यह इसका कारण भी स्पष्ट नहीं करता कि अणुओं की आबंध वियोजन ऊर्जाएँ तथा आबंध लम्बाईयाँ, जैसे H_2 (435.8 kJ mol–^{1}); 74 pm) तथा F_2 (150.6 kJ mol–^{1}); 142 pm) भिन्न क्यों हैं, यद्यपि दोनो ही अणुओं में सम्बन्धित परमाणुओं के मध्य एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के फलस्वरूप एकल सहसंयोजी आबंध निर्मित होता है। लूईस सिद्धान्त बहुपरमाणुक अणुओं की विभिन्न आकृतियों के कारणों पर भी प्रकाश नहीं डालता। इसी प्रकार, यद्यपि वी एस ई पी आर मॉडल सरल अणुओं की आकृति का पूर्वानुमान लगाने में सहायक है, परन्तु इसका कोई सुदृढ़ सैद्धान्तिक आधार नहीं है तथा इसका उपयोग भी सीमित है।

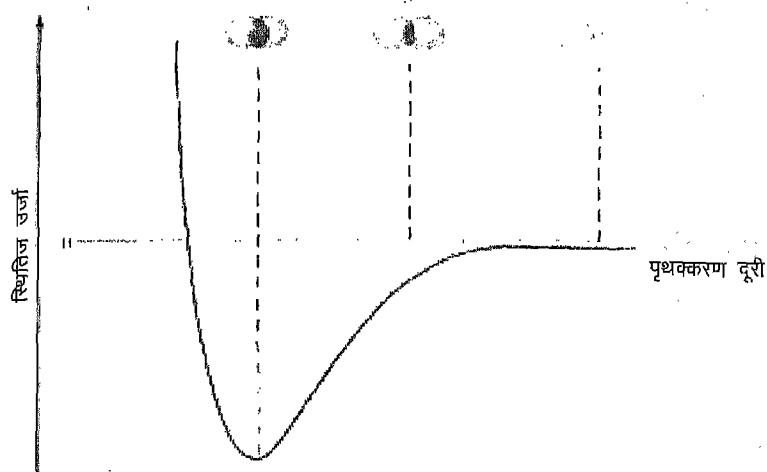
रासायनिक आंबध के आधुनिक सिद्धान्त क्वाण्टम यांत्रिकी सिद्धान्तों पर आधारित हैं। मुख्यतः दो सिद्धान्तों, **संयोकता आबन्ध सिद्धान्त (Valence bond Theory, VB theory)** तथा **अणु कक्षक सिद्धान्त (Molecular Orbital theory, MO theory)** का उपयोग किया जाता है। इस स्तर पर हम केवल संयोजकता आबंध सिद्धान्त का सरलतम रूप में वर्णन

अमेरीकन रसायनज्ञ लाइनस कार्ल पॉलिंग (1901-1994) को बीसवीं शताब्दी का सर्वाधिक प्रभावी रसायनज्ञ माना जाता है। वे बहुमुखी प्रतिभा के धनी थे। उनको रसायन शास्त्र में (1954) तथा शांति के लिए (1962) नोबेल पुरस्कारों सम्मानित किया गया था।

करेंगे। **संयोजकता आबन्ध सिद्धान्त को सर्वप्रथम हाइटलर तथा लण्डन (Heitler and London) ने सन् 1927में प्रस्तुत किया था जिसका विकास पॉलिंग व अन्य वैज्ञानिकों ने किया।**

संयोजकता आबन्ध सिद्धान्त का विवेचन परमाणु कक्षकों (इकाई 3), तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों (इकाई 3 तथा 4), परमाणु कक्षकों का अतिव्यापन, परमाणु कक्षकों के सकंरण और विचरण व अध्यारोपण (variation and superposition) सिद्धान्तों के ज्ञान पर आधारित हैं। इन पहलुओं के परिपेक्ष्य में संयोजकता आबन्ध सिद्धान्त का अधिक गूढ़ विवेचन इस पुस्तक में किया जाएगा। अतः संयोजकता आबन्ध सिद्धान्त का वर्णन केवल गुणात्मक दृष्टि से तथा गणित का उपयोग किए बिना ही किया जाएगा प्रारम्भ में हम सरलतम अणु, हाइड्रोजन H_2 के विरचन पर विचार करते हैं।

हाइड्रोजन अणु, दो हाइड्रोजन परमाणुओं द्वारा निर्मित होता है, अर्थात् इसमें दो प्रोटॉन (दो नाभिक) तथा दो इलेक्ट्रॉन हैं। प्रत्येक इलेक्ट्रॉन सम्बन्धित परमाणु के 1s कक्षक में उपस्थित होता है। संयोजकता आबंध सिद्धान्त के अनुसार H–H सहसंयोजी आबंध का निर्माण दो हाइड्रोजन परमाणओं के दो 1s कक्षकों के अतिव्यापन के फलस्वरूप होता है। सरल शब्दों में, अतिव्यापन का अर्थ त्रिविम में एक ऐसे उभयनिष्ठ क्षेत्र (common region) से है जिसमें दोनों कक्षक विद्यमान होते हैं अर्थात इस क्षेत्र को अतिव्यापित होने वाले कक्षक सहभाजित करते हैं। पुनः अतिव्यापन करने वाले कक्षकों में विपरीत चक्रण (spins) के केवल दो इलेक्ट्रॉन उपस्थित हो सकते हैं। 1s कक्षकों के अतिव्यापन के कारण, H_2 अणु में इलेक्ट्रॉन युग्म नाभिकों के बीच के क्षेत्र में स्थित रहता है। अतः दोनों इलेक्ट्रॉन दोनों ही नाभिकों द्वारा आकर्षित होते हैं। इसके तथा कुछ अन्य कारकों के फलस्वरूप दो H परमाणुओं के मध्य आबंध का निर्माण होता है।

उपर्युक्त प्रक्रिया की सरल शब्दों में इस प्रकार व्याख्या की जा सकती है कि जब दो H परमाणुओं के बीच बहुत अधिक दूरी होती है, तो उनमें किसी प्रकार की अन्योन्य क्रिया नहीं होती है। इस अवस्था में निकाय (दोनों हाइड्रोजन परमाणु) की स्थितिज ऊर्जा शून्य मानी जाती है। दो परमाणुओं के निकट आने की दशा में, अर्थात् उनके नाभिकों के बीच दूरी कम होने पर, नाभिकों का इलेक्ट्रान के प्रति आकर्षण बढ़ता है। इसके साथ ही दो नाभिकों के बीच तथा इलेक्ट्रानों के बीच प्रतिकर्षण में भी वृद्धि होती है। जब तक आकर्षण का परिमाण (magnitude) प्रतिकर्षण से अधिक होता है, निकाय की स्थितिज ऊर्जा घटती है (इसका मान ऋणात्मक होता जाता है) (चित्र 6.9)। ऐसा तब तक होता है जब तक कि स्थितिज ऊर्जा का मान न्यूनतम न हो जाए। यह स्थिति निकाय की सर्वाधिक स्थाई अवस्था होती है। इस अवस्था में दोनों हाइड्रोजन परमाणुओं के 1s कक्षकों का सर्वाधिक अतिव्यापन होता है, तथा दोनों नाभिकों के बीच अधिकतम इलेक्ट्रॉन घनत्व होता है जिसके फलस्वरूप, एक स्थाई H_2 अणु बनता है। अब यदि अन्तर्नाभिक दूरी और कम हो जाए तो अन्तर्नाभिकीय तथा अन्तईलेक्ट्रॉनिक प्रतिकर्षण बढ़ने के कारण स्थितिज ऊर्जा में तेज़ी से वृद्धि होती है। अतः दोनों नाभिकों के बीच एक अनुकूलतम (optimum) दूरी होती है, जिस पर निकाय की कुल ऊर्जा न्यूनतम होती है। यह दूरी आबंध लम्बाई होती है। स्थितिज ऊर्जा में कमी के फलस्वरूप ऊर्जा मुक्त होनी चाहिए, अर्थात् दो H परमाणुओं से H_2 अणु के विरचन के परिणामस्वरूप ऊष्मा मुक्त होती है। इससे यह निष्कर्ष भी निकलता है कि H-H आबंध के विदलन (cleavage) के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होगी। संयोजकता आबंध सिद्धान्त का एक प्रमुख आधार कक्षकों के बीच अधिकतम अतिव्यापन है जिसके फलस्वरूप यथासंभव प्रबलतम आबंध बनता है। यह सिद्धान्त अन्य द्वि-परमाणु अणुओं पर भी लागू होता है। अतः दो F परमाणुओं के अयुग्मित इलेक्ट्रॉन वाले 2p कक्षकों के अतिव्यापन के

चित्र 6.9 H_2 अणु के विरचन के लिए H परमाणुओं के बीच अन्तर्नाभिक दूरी के सापेक्ष स्थितिज ऊर्जा का आरेख, आरेख में न्यूनतम ऊर्जा स्थिति H_2 की सर्वाधिक स्थाई स्थिति दर्शाती है।

निर्माण दो हाइड्रोजन परमाणुओं के 1s कक्षकों के अतिव्यापन के फलस्वरूप होता है। **साधारणतः जैसे-जैसे अतिव्यापन अधिक होता जाता है, वैसे-वैसे आबंध की सामर्थ्य भी बढ़ती है।** बहुपरमाणुक अणुओं, जैसे CH_4 NH_3 तथा H_2O में आबंध विरचन के अतिरिक्त अणुओं की ज्यामिती (आकृति) पर भी विचार करना आवश्यक है। उदाहरणस्वरूप, CH_4 की आकृति

फलस्वरूप F_2 अणु बनता है। इसी प्रकार, HF अणु का विरचन, H के 1s कक्षक तथा F के 2p कक्षक, जिनमें प्रत्येक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है, के अतिव्यापन द्वारा होता है। अतिव्यापित होने वाले कक्षक एक ही प्रकार के न होने के कारण H_2, F_2 तथा HF अणुओं में आबंध-सामर्थ्य तथा आबंध-लम्बाईयाँ भिन्न होती है। H-H आबंध के लिए प्रयोगों द्वारा निर्धारित आबंध-एंथैल्पी तथा आबंध लम्बाई के मान क्रमशः 435.8 kJ mole तथा 74 pm है। H_2 अणु के बनने की उपर्युक्त वर्णित सरल व्याख्या के आधार पर प्राप्त आबंध एंथैल्पी का मान प्रेक्षित मान (Observed value) से कम होता है तथा आवंध-लम्बाई का मान प्रेक्षित मान से अधिक होता है। सैद्धान्तिक तथा प्रायोगिक मानों में एकरूपता लाने के लिए H-H आबंध के बनने की अधिक परिशुद्ध विवेचना आवश्यक है। इस विवेचना में, आबंध एंथैल्पी तथा आबंध लम्बाई की गणना के लिए कक्षक अतिव्यापन के अतिरिक्त कई अन्य कारकों पर भी विचार किया जाता है।

6.5.1 आबंधों के दैशिक गुणधर्म (Directional properties of bonds)

यह पहले बताया जा चुका है कि सहसंयोजी आबंध का बनना मुख्यतः परमाणु कक्षकों के अतिव्यापन पर निर्भर है। उदाहरणस्वरूप, H_2 अणु में H-H आबंध का

चित्र 6.10 s तथा p परमाणु कक्षकों के धनात्मक, ऋणात्मक तथा शून्य अतिव्यापन

चतुष्फलकीय क्यों होती है तथा इसमें HCH कोणों का मान 109°.28 क्यों होता है?

संयोजकता आबंध सिद्धान्त के आधार पर बहुपरमाणुक अणुओं, जैसे CH_4, NH_3, H_2O आदि में आबंध विरचन तथा उनके दैशिक गुणों को परमाणु कक्षकों के संकरण तथा अतिव्यापन की सहायता से स्पष्ट किया जा सकता है। अतः हम यहाँ पर इन दो मूलभूत सिद्धान्तों पर विचार करेंगे।

6.5.2 परमाणु कक्षकों का अतिव्यापन (Overlap of atomic orbitals)

अतिव्यापित कक्षकों के गुणों के अनुसार उनका अतिव्यापन धनात्मक, ऋणात्मक अथवा शून्य हो सकता है। *s* तथा *p* परमाणु कक्षकों की विभिन्न व्यवस्थाएं, जिनके फलस्वरूप **धनात्मक, ऋणात्मक तथा शून्य अतिव्यापन होता है,** चित्र 6.10 में दिखाई गई हैं।

मुख्यतः कक्षक अतिव्यापन द्वारा सहसंयोजी आबंध के निर्माण का सिद्धान्त समनाभिकीय/विषमनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं तथा बहुपरमाणुक अणुओं पर समान रूप से लागू होता है। इसके अतिरिक्त संयोजकता आबंध सिद्धान्त के आधार पर CH_4, NH_3 तथा H_2O प्रक्रम के बहुपरमाणुक अणुओं की आकृतियों को भी स्पष्ट करना आवश्यक होता है। जैसा कि हम जानते हैं, CH_4, NH_3 तथा H_2O अणुओं की आकृति क्रमशः चुतष्फलकीय, पिरैमिडी तथा मुड़ी हुई होती है। अतः यह देखना रोचक होगा कि क्या इन ज्यामितीय आकृतियों को कक्षक अतिव्यापन के आधार पर स्पष्ट किया जा सकता है।

सर्वप्रथम हम CH_4 (मेथैन) अणु पर विचार करते हैं। मूल अवस्था (ground state) में कार्बन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [He] $2s^2 2p^2$ है जो उत्तेजित अवस्था (excited state) में [He] $2s^1 2px^1 2py^1 2p^1z$ हो जाता है। इसके लिए आवश्यकता ऊर्जा की पूर्ति संकरित कक्षकों तथा हाइड्रोजन के बीच अतिव्यापन के फलस्वरूप मुक्त अतिरिक्त ऊर्जा से होती है। कार्बन के चार परमाणु कक्षक, जिनमें प्रत्येक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होता है, चार H परमाणुओं के एक-एक इलेक्ट्रॉन युक्त 1s कक्षकों के साथ अतिव्यापन कर सकते हैं। परन्तु इस प्रकार निर्मित चार C-H आबंध समरूप नहीं होंगे। कार्बन के तीन p कक्षकों के मध्य 90° का कोण होने के कारण इन कक्षकों द्वारा निर्मित आबंधों के बीच H CH कोण का मान भी 90° अर्थात् तीन C-H आबंध एक दूसरे से 90° का कोण बनाएंगे। कार्बन का 2*s* कक्षक तथा H का 1*s* कक्षक, गोलीय सममित होने के कारण किसी भी दिशा में अतिव्यापन कर सकते हैं। अतः चौथे C-H आबंध की दिशा अनिश्चित होगी। यह निरूपण CH_4 की वास्तविक आकृति से मेल नहीं खाता जिसमें चार HCH कोण चतुष्फलकीय होते हैं तथा प्रत्येक का मान 109° 28′ है। इससे स्पष्ट है कि केवल कक्षकों के अतिव्यापन के आधार पर CH_4 के आबंधों के दैशिक गुण स्पष्ट नहीं किया जा सकते हैं। इन्हीं तर्कों के आधार पर NH_3 तथा H_2O अणुओं में HNH तथा HOH कोणों के मान 90° होने चाहिए जो वास्तविक तथ्यों के अनुरूप नहीं है। NH_3 तथा H_2O में वास्तविक आबंध कोण क्रमशः 107° तथा 104.5° होते हैं।

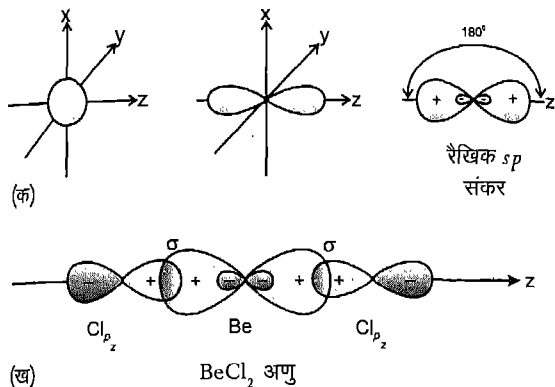
6.5.3 परमाणु कक्षकों का संकरण (Hybridization of atomic orbitals) :

अणुओं, जैसे CH_4, NH_3, H_2O आदि की विशिष्ट ज्यामितीय आकृतियों को स्पष्ट करने के लिए पॉलिंग ने परमाणु कक्षकों के संकरण का सिद्धान्त प्रस्तावित किया जो संयोजकता आबंध सिद्धान्त का एक महत्वपूर्ण अंग है।

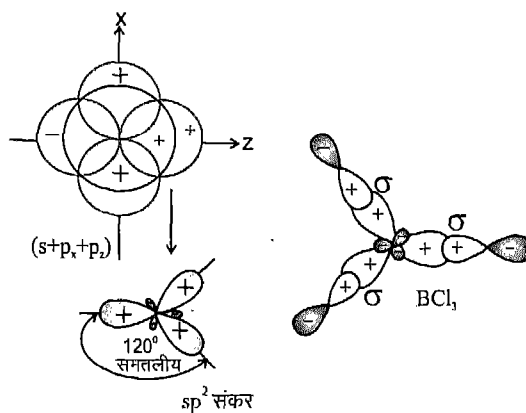
पॉलिंग के अनुसार कार्बन, नाइट्रोजन, ऑक्सीजन क्रमश CH_4,NH_3 तथा H_2O अणुओं का निर्माण करते समय हाइड्रोजन के 1s कक्षकों के साथ अतिव्यापन के लिए शुद्ध परमाणु कक्षकों का उपयोग नहीं करते। अपितु ये परमाणु आबंध बनाने के लिए संकरित कक्षकों का उपयोग करते हैं। कार्बन के एक 2*s* तथा तीन 2*p* कक्षकों के संकरण के फलस्वरूप चार sp^3 जिसे $s\text{-}p^3$ (उच्चारित किया जाता है) संकर कक्षक बनते हैं जो परस्पर चतुष्फलकीय कोण, 109°28′ बनाते हैं। ये संकरित कक्षक हाइड्रोजन परमाणुओं के 1*s* कक्षकों के साथ अतिव्यापित होकर अणु को विशिष्ट ज्यामितीय आकृति प्रदान करते हैं।

संकरण का सिद्धान्त सभी प्रकार के परमाणु कक्षकों पर लागू होता है। इस स्तर पर हम केवल *s* तथा *p* कक्षकों के विभिन्न संकरणों पर विचार करेंगे।

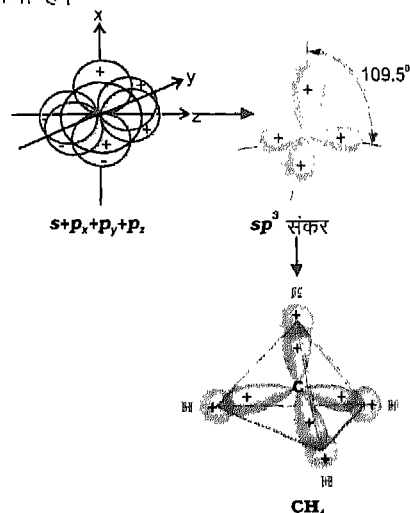
***s* तथा *p* कक्षकों का सरलतम संकरण sp संकरण है; यह रैखिक अथवा द्विकोणीय (digonal) संकरण भी कहलाता है।** *sp* संकरण के लिए *s* तथा *p* कक्षक

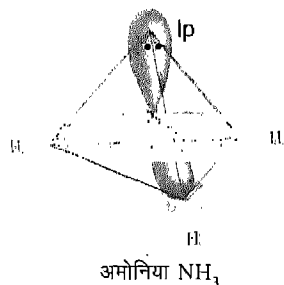
उपयुक्त होते हैं यदि संकरित कक्षक की दिशा Z अंश की दिशा हो तो। इस प्रक्रिया के नीचे चित्रित किया गया है।

चित्र 6.11 (क) s तथा p कक्षकों से sp संकर कक्षकों का निर्माण। (ख) रैखिक $BeCl_2$ अणु का विरचन

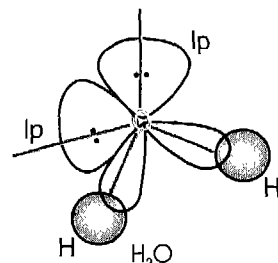
sp संकर कक्षकों के दो उभरे हुए धन लोब (पालि) तथा अत्यन्त छोटे ऋण लोब विपरीत दिशाओं में Z अक्ष की ओर दृष्ट होते हैं। इसके कारण प्रभावी अतिव्यापन होता है जिसके फलस्वरूप प्रबलतर आबंध निर्मित होते हैं। इसकी सहायता से $BeCl_2$ जैसे रैखिक अणु का बनना आसानी से समझा जा सकता है जैसा कि ऊपर दिखाया गया है।

प्रायोगिक आंकड़े दर्शाते हैं कि BCl_3 अणु में, BCl आबंध समतलीय है तथा उनके बीच के कोण का मान 120° होता है। Be($2s$, $2p_x$, $2p_y$) के तीन परमाणु कक्षकों तथा तीन क्लोरीन परमाणुओं के px कक्षकों के अतिव्यापन के आधार पर यह ज्यामिती स्पष्ट नहीं की जा सकती है। परन्तु यदि बोरॉन आबंध निर्माण के लिए तीन sp^2 संकर कक्षक (s, p_x तथा p_y कक्षकों के मिश्रण द्वारा निर्मित) प्रयुक्त किए जाएँ तो BCl_3 की समतलीय ज्यामिती की व्याख्या आसानी से की जा सकती है। बोरॉन के तीन समतीय sp^2 संकरित कक्षक, तीन क्लोरीन परमाणुओं के px कक्षकों के साथ अतिव्यापित होकर तीन समतलीय B-Cl आबंध निर्मित करते हैं जिनके मध्य 120° का कोण होता है। **sp^2 संकरण जो त्रिकोणीय समतलीय संकरण भी कहलाता है इस प्रकार दर्शाया गया है :**

चित्र 6.12 sp^2 संकर कक्षक तथा BCl_3 अणु का निर्माण

sp^3 संकरण जो चतुष्फलकीय संकरण भी कहलाता है, में एक s तथा तीन *p* कक्षकों के संयोजन के फलस्वरूप चार sp^3 संकर कक्षक प्राप्त होते हैं। sp^3 कक्षक त्रिविम में चतुष्फलकीय विन्यास होता है अर्थात् वे समचतुष्फलक के चार कोनों की ओर दृष्ट होते हैं। चतुष्फलकीय कोण का मान 109°28′ होता है। इसको समझने के लिए, CH_4 अणु एक उपयुक्त उदाहरण है। इसमें कार्बन परमाणु चार sp^3 संकर कक्षकों के उपयोग द्वारा, चार हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ चार C-H आबंध बनाता है। CH_4 अणु की चतुष्फलकीय ज्यामिति होती है।

sp^3 संकर कक्षकों के निर्माण के लिए उपयुक्त कक्षक s,p_x,p_y तथा p_z कक्षक हैं जो संयोजन द्वारा चार sp^3 संकरित कक्षक निर्मित करते हैं जैसा कि चित्र 6.13 में दर्शाया गया है।

चित्र 6.13 कार्बन के s, p_x, p_y और p_z परमाणु कक्षकों के सम्मिश्रण से sp^3 संकर कक्षकों का निर्माण तथा CH_4 का विरचन।

NH_3 तथा H_2O की संरचनाओं को भी यह मान कर स्पष्ट किया जा सकता है कि इन अणुओं में नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन परमाणु आबंध निर्माण के लिए sp^3 संकर कक्षकों का उपयोग करते हैं। नाइट्रोजन में पाँच संयोजकता इलेक्ट्रॉन होते हैं, जिसमें से तीन sp^3 कक्षकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के रूप में तथा दो इलेक्ट्रॉन चौथे संकर कक्षक में एक एकांकी युग्म के रूप में उपस्थित होते हैं। तीन हाइड्रोजन परमाणुओं के 1*s* कक्षक, जिनमें से प्रत्येक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है, N तथा के तीन sp^3 संकर कक्षकों के साथ अतिव्यापित होकर तीन N–H आबंध निर्मित करते हैं। एकांकी युग्म की उपस्थिति के कारण एकांकी युग्म-आबंधी युग्म तथा आबंधी युग्म-आबंधी युग्म अनोन्य क्रियाओं के फलस्वरूप आबंध कोण घट कर 107° हो जाता है। चित्र 6.14 देखें। यह माना जाता है कि H_2O अणु में भी आक्सीजन sp^3 संकरित होता है। दो संकर कक्षकों में से प्रत्येक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन तथा अन्य दो संकरित कक्षकों में से प्रत्येक में एक एकाकी युग्म उपस्थित होते हैं। अयुग्मित इलेक्ट्रॉन वाले संकर कक्षक में H के 1*s* कक्षकों के साथ अतिव्यापित होकर दो O–H सिगमा आबंध बनाते हैं। दो एकाकी युग्म उपस्थित होनें के कारण H_2O में आबंध कोण घट कर 104.5° हो जाता है (चित्र 6.15)।

चित्र 6.14 NH_3 अणु का बनना

कार्बन में एक विशिष्ट गुण यह है कि यह विभिन्न स्थितियों में *sp*, sp^2 अथवा sp^3 संकर कक्षकों का उपयोग कर यौगिक बना सकता है। CH_4, जिसमें कार्बन sp^3 संकर कक्षकों का उपयोग करता है, का वर्णन ऊपर किया जा चुका है। **एथीन**, C_2H_4, में कार्बन sp^2 संकरित होता है तथा एक *p* कक्षक संकरण में भाग नहीं लेता। C_2H_4 अणु का विरचन इस प्रकार से दर्शाया जा सकता है :

चित्र 6.15 H_2O अणु का बनना

(क) C, तथा C और C तथा H परमाणुओं के मध्य सिग्मा आबंधों का निर्माण

(ख) C तथा C के मध्य पाई (π) आबंध का निर्माण

(ग) C_2H_4 में कक्षक अतिव्यापन

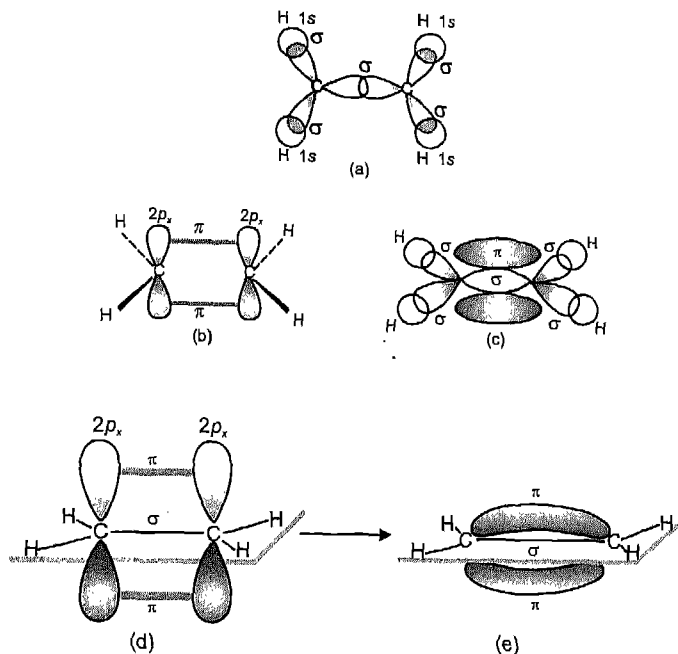
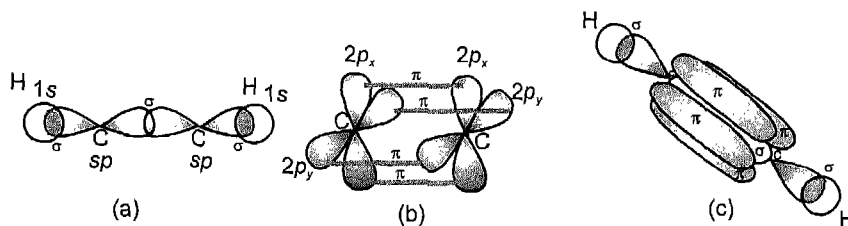
(घ) सिगमा आबंधों तथा पाई (π) आबंध विन्यास

(ङ.) C–C सिगमा आबंध के ऊपर तक नीचे पाई इलेक्ट्रॉन घनत्व

एथाइन, C_2H_2 अणु में कार्बन-कार्बन तथा कार्बन-हाइड्रोजन आबंधन के लिए कार्बन परमाणु *sp*- संकर कक्षकों का उपयोग करते हैं। इसके फलस्वरूप, सिगमा आबंध निर्मित होते हैं। प्रत्येक कार्बन पर उपस्थित दो असंकरित (unhybridized) *p*- कक्षक पार्श्व अतिव्यापन द्वारा दो पाई-आबंधों का निर्माण करते हैं। यह प्रक्रिया आगे दर्शाई गई है :

दो कार्बन परमाणुओं के मध्य एक त्रि-आबंध में एक सिग्मा तथा दो पाइ आबंध होते हैं।

उपर्युक्त विवरण से निम्नलिखित निष्कर्ष प्राप्त होते है :

- यह आवश्यक नहीं है कि कार्बन पर उपस्थित एक इलेक्ट्रॉन वाला प्रत्येक कक्षक संकरण में भाग ले।
- *p* परमाणु कक्षकों के पार्श्व अतिव्यापन के फलस्वरूप नीचे पाई आबंध निर्मित होता है जो सिग्मा आबंध की अपेक्षा दुर्बल होता है। यही कारण है कि C_2H_2 तथा C_2H_4 जैसे अणु आसानी से संकलन अभिक्रियाएँ करते हैं। इन अणुओं में कार्बन यह प्रयास करता है कि वह एक सँयोजी परमाणुओं अथवा समूहों के साथ संयुक्त होकर चार सिग्मा आबंध निर्मित कर चतुष्फलकीय अवस्था में परिवर्तित हो जाए।
- किसी अणु में सिग्मा आबंधों का ढाँचा (अर्थात् सिग्मा आबंधों की व्यवस्था) ही उसकी आकृति निर्धारित करती

चित्र 6.16 एथीन में σ और π आबंधों का बनना

चित्र 6.17 (क) एथाइन में सिगमा अतिव्यापन (ख) पाई अतिव्यापन (ग) सिगमा आबंध पर अध्यारोपित (Superimposed) दो पाई आबंध

है। पाइ आबंध केवल विस्तार विमाओं (dimension) में परिवर्तन करते हैं।

- साधारणतः दो परमाणु केवल पाइ आबंध द्वारा आबंधित नहीं होते हैं। पाइ आबंध सदैव सिग्मा आबंध पर अध्यारोपित होता है।

  संकरण के नियम के अनुसार परमाणु कक्षकों पर लागू सभी नियम संकर कक्षकों पर भी लागू होते हैं। इसके अतिरिक्त विभिन्न प्रकार के संकरणों के लिए परमाणु कक्षकों का चुनाव उनके सममिती गुणों (Symmetry properties) द्वारा निर्धारित होता है।

- **सिगमा तथा पाइ आबंधों का सिद्धान्त मूलभूत रूप से अणु कक्षक सिद्धान्त के सम्बन्धित है।** यहाँ पर यह ध्यान देनें योग्य है कि परमाणु कक्षकों के अन्तर्नाभिकीय अक्ष की दिशा में अतिव्यापन के फलस्वरूप सिग्मा आबंध का निर्माण होता है। परन्तु पाइ आबंध कक्षकों के पार्श्व अतिव्यापन के फलस्वरूप निर्मित होते हैं। सिगमा आबंध के चारो ओर मुक्त घूर्णन सम्भव है क्योंकि इसमें इलेक्ट्रॉन घनत्व अन्तर्नाभिकीय अक्ष की दिशा में होता है। परन्तु पाई आबंध में पार्श्व-अतिव्यापन के कारण मुक्त घूर्णन सम्भव नहीं है। आबंध को मरोड़ने (twist) पर पार्श्व-अतिव्यापन में नहीं हो पाता है। यही कारण है कि कार्बन-कार्बन एकल आबंध (C–C), जो वास्तव में सिगमा आबंध है, के चारों ओर मुक्त घूर्णन सम्भव है जबकि कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध (C=C) तथा कार्बन-कार्बन त्रि-आबंध (C≡C) के चारों ओर मुक्त घूर्णन सम्भव नहीं होता क्योंकि इन आबंधों में क्रमशः एक सिग्मा व एक पाइ आबंध तथा एक सिग्मा व दो पाइ आबंध होते हैं।

सारांश

इलेक्ट्रोधनायनों तथा इलेक्ट्रोऋणायनों के विरचन की क्रियाविधि को सर्वप्रथम कॉसेल ने सम्बधित आयन द्वारा उत्कृष्ट गैस विन्यास की प्राप्ति के साथ संबंधित किया। आयनों के मध्य स्थित वैधुत आकर्षण के कारण स्थायित्व उत्पन्न होता है जो वैधुत संयोजकता का आधार है।

लूईस ने सर्वप्रथम **सहसंयोजी आबंधन** की व्याख्या परमाणुओं द्वारा इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के रूप में की। इस प्रक्रिया द्वारा सम्बन्धित परमाणु उत्कृष्ट गैस विन्यास प्राप्त करते हैं। लूईस बिन्दु चिन्ह किसी तत्व के परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को दर्शाते हैं तथा लूईस बिन्दु संरचनाएँ अणुओं में आबंधन का चित्रण करती हैं।

आयनिक यौगिक धनायनों तथा ऋणायनों की निश्चित क्रम में त्रिविमीय व्यवस्था होती है जिसे क्रिस्टल जालक कहा जाता है। क्रिस्टलीय ठोस, में धनात्मक तथा ऋणात्मक आयनों का आवेश संतुलित होता है। क्रिस्टल जालक, जालक विरचन एन्थैल्पी द्वारा स्थाईकृत होता है। वास्तव में जालक एंथैल्पी किसी आयनिक ठोस के स्थायित्व का मापदंड होती है तथा इसके मान की गणना बोर्न-हाबर चक्र की सहायता से की जा सकती है।

दो परमाणुओं के बीच एकल सहसंयोजी आबंध का विरचन एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन द्वारा होता है जबकि दो अथवा तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों के सहभाजन के फलस्वरूप बहु-आबंध निर्मित होते हैं। कुछ आबंधी परमाणुओं पर ऐसे इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होते हैं जो आबंधन में भाग नहीं लेते। ये इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्म कहलाते है।

लूईस बिन्दु संरचना, अणु में प्रत्येक परमाणु पर आबंधी युग्मों तथा एकाकी युग्मों को दर्शाती है। **रासायनिक आबंधों के कुछ प्रमुख प्राचल, (parameters) जैसे, आबंध एंथैल्पी, आबंध कोटि, विधुत् ऋणात्मकता तथा आबंध ध्रुवणता यौगिकों के गुणों को प्रभावित करते हैं।**

बहुत से अणुओं तथा बहुपरमाणुक आयनों को मात्र एक लूईस संरचना द्वारा प्रदर्शित नहीं किया जा सकता है। ऐसी स्पीशीज के लिए अनेक संरचनाएँ लिखी जाती हैं जिनके ढांचे की संरचना समान होती है। ये कभी संरचनाएँ सम्मिलित रूप में अणु अथवा आयन की वास्तविक संरचना प्रदर्शित करती है। यह एक महत्वपूर्ण तथा अति उपयोगी अवधारणा है जिसे अनुनाद कहा जाता है योगदान देने वाली संरचनाओं (अर्थात् कैनॉनिकल रूपों) का अनुनाद संकर, अणु अथवा आयन की वास्तविक संरचना प्रदर्शित करता है।

वी एस ई पी आर मॉडल का उपयोग अणुओं की ज्यामितीय आकृतियों के पूर्वानुमान के लिए किया जाता है। यह माडल इस कल्पना पर आधारित है कि अणु में इलेक्ट्रॉन युग्म एक दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं तथा अधिकतम दूरी पर रहने का प्रयास करते हैं। इस मॉडल के अनुसार, **आण्विक ज्यामिती एकाकी युग्म-एकाकी युग्म, एकाकी युग्म-आबंधी युग्म तथा आबंधी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षणों पर निर्भर करती है। इन प्रतिकर्षण बलों का क्रम इस प्रकार है : lp–lp > lp–bp > bp–bp।**

सहसंयोजी आबंधन का **संयोजकता आबंध सिद्धान्त** सहसंयोजी आबंध बनने के ऊर्जा-विज्ञान (energetics) पर आधारित है जिस पर लूईस तथा वी एस ई पी आर मॉडल प्रकाश नहीं डालते। संयोजकता आबंध सिद्धान्त कक्षकों के अतिव्यापन पर आधारित है। उदाहरणस्वरूप, H_2 अणु का विरचन, दो हाइड्रोजन परमाणुओं के एक इलेक्ट्रॉन वाले 1s कक्षकों के अतिव्यापन के फलस्वरूप होता है। दो हाइड्रोजन परमाणु जैसे-जैसे निकट आते हैं, निकाय की स्थितिज ऊर्जा कम होती है। साम्य अन्तर्नाभिकीय दूरी (आबंध लम्बाई) होने पर निकाय की ऊर्जा न्यूनतम होती है। नाभिकों को और समीप लानें पर निकाय की ऊर्जा तेजी से बढ़ती है, अर्थात् अणु का स्थायित्व कम हो जाता है। कक्षक अतिव्यापन के कारण दोनों नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है जिसके कारण नाभिक आपस में पास पास आ जाते हैं। परन्तु यह पाया गया है कि केवल अतिव्यापन के आधार पर आबंध एंथैल्पी तथा आबंध लम्बाईयों के वास्तविक मान प्राप्त नहीं होते हैं। इसके लिए कुछ अन्य कारकों पर भी विचार करना आवश्यक है। अतः इन कारकों के आधार पर कुछ अन्य संरचनाएँ भी सम्मिलित की जाती हैं। वास्तविक संरचना, सभी कैनॉनिकल संरचनाओं की अनुनाद संकर होती है। अतः **अनुनाद, संयोजकता आबंध सिद्धान्त का एक महत्वपूर्ण** अंग है।

बहुपरमाणुक अणुओं की विशिष्ट आकृतियों को स्पष्ट करनें के लिए पॉलिंग नें परमाणु कक्षकों के संकरण की अवधारणा को प्रस्तावित किया। Be, B, C, N तथा O के परमाणु कक्षकों के sp, sp^2, sp^3 संकरणों के आधार पर $BeCl_2$, BCl_3, CH_4, NH_3, तथा H_2O, जैसे अणुओं का विरचन तथा उनकी ज्यामितीय आकृतियाँ स्पष्ट की जा सकती हैं। इसके आधार पर, C_2H_2 तथा C_2H_4 जैसे अणुओं में बहु-आबंधों का निर्माण भी स्पष्ट किया जा सकता हैं।

अभ्यास

6.1 निम्नलिखित तत्वों के परमाणुओं के लूईस बिन्दु प्रतीक लिखिए :
Be, Na, B, O, N, और Br,

6.2 निम्नलिखित आयनों के लूईस बिन्दु प्रतीक लिखिए :
Li^+, Cl^-, O^{2-}, Mg^{2+} और N^{3-}

6.3 निम्नलिखित परमाणुओं तथा आयनों के लूईस बिन्दु प्रतीक लिखिए :
S और S^{2-}; P तथा P^{3-}; Na तथा Na^+; Al तथा Al^{3+}; H and H^-

6.4 अणुओं तथा आयनों की लूईस संरचनाएँ लिखिए :
PH_3, H_2S, $SiCl_4$, BeF_2, AlI_3, CO_3^{2-}, HCOOH

6.5 लूईस बिन्दु संरचनाएँ लिखिए : (क) CCl_4, (ख) PH_3, तथा (ग) BCl_3। क्या इन सरंचनाओं में अष्टक नियम का पालन होता है?

6.6 वी एस ई पी आर मॉडल के आधार पर $BeCl_2$, $SiCl_4$, AsF_5, H_2S तथा PH_3 की आकृतियों की प्रागुक्ति (predict) कीजिए।

6.7 संयोजकता आबंध सिद्धान्त के आधार पर निम्नलिखित अणुओं की आकृतियों की व्याख्या कीजिए :
BeF_2, H_2O, NH_3, CH_4

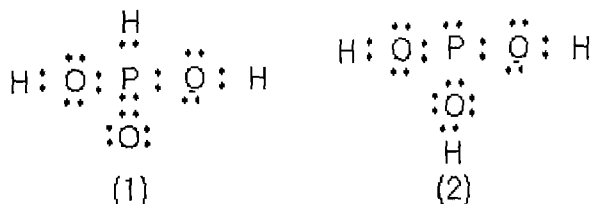
6.8 निम्नलिखित संकर कक्षकों की आकृतियाँ बनाइए :
sp, sp^2, sp^3

6.9 सिग्मा तथा पाइ आबंधों के विरचन तथा उनमें भेद को स्पष्ट कीजिए।

6.10 संयोजकता आबंध सिद्धान्त के आधार पर निम्नलिखित को समझाइए।
(i) कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध (C=C)
(ii) कार्बन-कार्बन त्रि-आबंध (C≡C)

6.11 CO_3^{2-}-आयन के सन्दर्भ में अनुनाद के विभिन्न पहलुओं को स्पष्ट कीजिए।

6.12 H_3PO_3 नीचे दी गई संरचनाओं (1) तथा (2) द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। क्या ये दोनो संरचनाएँ H_3PO_3 के अनुनाद संकर कैनॉनिकल रूप माने जा सकते हैं? यदि नहीं, तो उसका कारण बताइए।

(1) (2)

6.13 H_2CO_3, SF_6, PF_5, IF_7, तथा CS_2 की लूईस संरचनाएँ लिखिए। क्या इनमें अष्टक नियम का पालन होता है?

6.14 SO_3, NO_2, तथा NO_3^- की अनुनाद संरचनाएँ लिखिए।

6.15 निम्नलिखित परमाणुओं से इलेक्ट्रॉन स्थानान्तरण द्वारा धनायनों तथा ऋणायनों से विरचन को लूईस बिन्दु प्रतीकों की सहायता से दर्शाइए।
(a) Na तथा Cl (b) K तथा S (c) Ca तथा O, (d) Al तथा N (e) Li तथा H

6.16 जालक एंथैल्पी की परिभाषा दीजिए। यह किसी आयनिक यौगिक के स्थायित्व से किस प्रकार सम्बन्धित है?

6.17 NaCl जैसे किसी आयनिक यौगिक की जालक एंथैल्पी का निर्धारण बॉर्न हाबर चक्र की सहायता से किस प्रकार किया जा सकता है?

6.18 निम्नलिखित आंकड़ों की सहायता से Li F की जालक एंथैल्पी की गणना कीजिए।

(i) Li की ऊर्ध्वपातन एंथैल्पी 155.2 $kJ\ mol^{-1}$ है।
(ii) F_2 के ½ मोल के वियोजन की एंथैल्पी 75.3 kJ है।
(iii) लीथियम की आयनन एंथैल्पी 520 $kJ\ mol^{-1}$ है।
(iv) 1 मोल F (g) की इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी - 333 kJ है।
(v) $\Delta_f H^\ominus$ समग्र का मान - 594.1 $kJ\ mol^{-1}$ है।

6.19 निम्नलिखित आंकड़ों की सहायता से $CaCl_2$ की एंथैल्पी की गणना कीजिए :
(i) Ca की ऊर्ध्वपातन एंथैल्पी 121 $kJ\ mol^{-1}$ है।
(ii) Cl_2 के Cl में वियोजन की एंथैल्पी 242.8 $kJ\ mol^{-1}$ है।
(iii) Ca की Ca^{2+} में आयनन की एंथैल्पी 2422 $kJ\ mol^{-1}$ है।
(iv) Cl से Cl^- की इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी – 355 $kJ\ mol^{-1}$ है।
(v) $\Delta_f H^\ominus$ समग्र का मान – 795 $kJ\ mol^{-1}$ है।

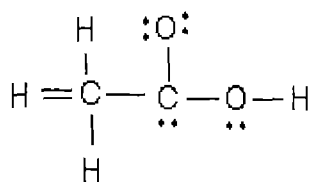
6.20 विद्युत् ऋणात्मकता की परिभाषा दीजिए। यह इलेक्ट्रॉन बन्धुता से किस प्रकार भिन्न होती है?

6.21 ध्रुवीय सहसंयोजी आबंध से आप क्या समझते हैं? ऐसे दो यौगिकों के उदाहरण दीजिए जिनमें ध्रुवीय सहसंयोजी आबंध उपस्थित हो।

6.22 निम्नलिखित अणुओं को आबंध की आयनिक प्रकृति के बढ़ते हुए क्रम में लिखिए :
Li F; K_2O; N_2; SO_2; तथा Cl F_3,

6.23 निम्नलिखित आबंधों को बढ़ती आयनिक प्रकृति के क्रम में लिखिए :
C–H, F–H, Br–H, Na–I, K–F, और Li–Cl

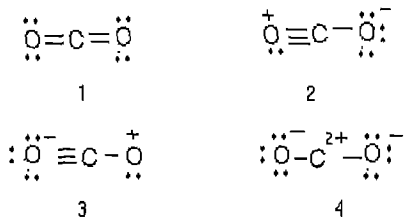
6.24 CH_3 COOH की नीचे दी गई ढाँचा संरचना सही है परन्तु कुछ आबंध त्रुटिपूर्ण ढंग से दर्शाए गए हैं। ऐसीटिक अम्ल की सही लूईस संरचना कीजिए।

```
      H    :O:
      |     |
  H = C  —  C — O — H
      |     ··  ··
      H
```

6.25 आबंध लम्बाई, अनुनाद तथा अनुनाद संरचना को स्पष्ट कीजिए।

6.26 अनुनाद संरचनाओं को लिखने के क्या नियम हैं?

6.27 CO_2 की निम्नलिखित चार अनुनाद संरचनाओं में से, CO_2 अणु में आबंधन दर्शानें के लिए कौन सी संरचनाएँ महत्वपूर्ण हैं और क्यों?

```
 :Ö=C=Ö:          +O≡C–Ö:⁻
    1                 2

 :Ö⁻≡C–O+        :Ö⁻–C²⁺–Ö:⁻
    3                 4
```

6.28 CH_4 की चतुष्फलकीय ज्यामिती के अतिरिक्त एक अन्य सम्भावित ज्यामिती वर्ग-समतली हो सकती है जिसमें चार हाइड्रोजन वर्ग के चार कोनों पर तथा कार्बन इसके केन्द्र पर स्थित रहता हो। स्पष्ट कीजिए कि CH_4 की ज्यामिति वर्ग-समतली क्यों नहीं होती है।

6.29 SF_4 अणु की त्रिकोणीय द्विपिरैमिडीय ज्यामिती में एकाकी युग्म अक्षीय स्थिति की अपेक्षा विषुवतीय स्थिति में क्यों उपस्थित रहता है?

6.30 स्पष्ट कीजिए कि यद्यपि Be–H आबंध ध्रुवीय हैं परन्तु BeH_2 अणु का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य है।

6.31 निम्नलिखित अणुओं में आबंध-आघूर्ण तथा परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण दर्शाइए :
H_2O, PCl_3, NH_3, NF_3

6.32 स्पष्ट कीजिए कि संयोजकता आबंध सिद्धान्त, लुइस सिद्धान्त से किस प्रकार भिन्न है।

6.33 परमाणुओं कक्षकों के संकरण से क्या तात्पर्य है? निम्नलिखित अभिक्रिया में Al परमाणु की संकरण अवस्था में परिवर्तन (यदि होता है) को समझाइए।

$AlCl_3 + Cl^- \rightarrow AlCl_4^-$

6.34 क्या निम्नलिखित अभिक्रिया के फलस्वरूप B तथा N परमाणुओं की संकरण अवस्थाओं में परिवर्तन होता है?
$BF_3 + NH_3 \rightarrow F_3B - NH_3$

6.35 C_2H_4 तथा C_2H_2 अणुओं में कार्बन परमाणुओं के बीच क्रमशः द्वि-आबंध तथा त्रि-आबंधों के निर्माण को चित्र द्वारा स्पष्ट कीजिए।

6.36 निम्नलिखित अणुओं में सिग्मा (σ) तथा पाइ (π) आबंधों की कुल संख्या कितनी हैं?

C_2H_3Cl, CH_2Cl_2, $H_3C\text{-}C{=}C(H)-C{\circ}C-H$

6.37 अन्तर्नाभिकीय अणु को x– अक्षु मानते हुए बताइए कि निम्नलिखित में से कौन सिग्मा आबंध निर्मित करेगें –
(क) 1s तथा 1s; (ख) 1s तथा 2px; (ग) 2py तथा 2py; (घ) 2px तथा 2py; (ङ) 1s तथा 2s

6.38 निम्नलिखित अणुओं में कार्बन परमाणु कौन सी संकर कक्षक प्रयुक्त करते हैं :
(क) $H_3C–CH_3$; (ख) $H_3C–CH=CH_2$; (ग) $CH_3–CH_2–H$; (घ) $CH_3–CHO$; (ङ) CH_3COOH

6.39 लूईस सिद्धान्त के अनुसार आबंध कोटि क्या है? निम्नलिखित की आबंध कोटि की गणना कीजिए :
N_2, O_2, तथा CO

6.40 कार्बोनेट आयन में परमाणुओं के फॉर्मल आवेश लिखिए।

6.41 नाइट्राइट आयन में परमाणुओं के फॉर्मल आवेश लिखिए।

6.42 हाइड्रोजन हैलाइडों का द्विध्रुव आघूर्ण HF से HI की ओर घटता है। यह क्रम स्पष्ट कीजिए।

6.43 SO_2 तथा सिस व ट्रॉंस $C_2H_2Cl_2$ में आबंध आघूर्ण तथा परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण दर्शाइए।

6.44 OCS तथा CS_2 में से किसका द्विध्रुव आघूर्ण अधिक है और क्यों?

एकक 7

साम्यावस्था – I
भौतिक तथा रासायनिक प्रक्रमों में साम्यावस्था

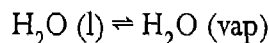
उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात्, आप

- भौतिक एवं रासायनिक प्रक्रियाओं में साम्य की गतिक प्रकृति को समझा सकेंगे।
- रासायनिक साम्य के नियम का प्रकथन एवं उसकी व्याख्या कर सकेंगे।
- किसी दी गई अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक व्यंजक लिख सकेंगे।
- साम्य स्थिरांक के आधार पर किसी रायायनिक परिवर्तन की सीमा को निर्धारित कर सकेंगे।
- किसी रासायनिक क्रिया में "शुद्ध ठोस" एवं "शुद्ध द्रव" पदों को समझा सकेंगे एवं रासायनिक साम्य व्यंजक में इनका प्रयोग कर सकेंगे।
- K_p एव K_c में सबंध स्थापित कर सकेंगें।
- साम्यावस्था पर सांद्रण, दाब एवं ताप के परिवर्तन के प्रभाव को समझा सकेंगे।
- साम्यावस्था को प्राप्त कराने में उत्प्रेरक की भूमिका को समझा सकेंगे।

"आगे अथवा पीछे न जा सकने की असमर्थता में हम क्या कर सकते हैं।"

एकक-2 में हमने देखा कि जब स्थिर ताप पर एक निर्वातित बंद पात्र (evacuated closed vessel) में द्रव जल लिया जाय तो जल का वाष्पन प्रारम्भ हो जाता है तथा जल का वाष्प दाब बढ़ता जाता है और अंत में स्थिर हो जाता है। जल का वाष्प-दाब स्थिर होने पर हम कहते हैं कि निकाय (system) में साम्यावस्था स्थापित हो गई है। एकक-2 में हम वर्णन कर चुके हैं कि यह साम्य स्थैतिक नहीं है तथा द्रव की सतह पर द्रव एवं वाष्प के बीच अनेक क्रिया कलाप होते रहते हैं। आमतौर से उच्च गतिज उर्जा (Kinetic energy) वाले जल अणु द्रव की सतह से वाष्प प्रावस्था में चले जाते हैं तथा जल के अणुओं की उतनी ही संख्या द्रव की सतह से टकराकर वाष्प प्रावस्था से द्रव प्रावस्था में समाहित हो जाती है। इस प्रकार द्रव एवं वाष्प के बीच एक गतिक साम्य स्थापित हो जाता है। ऐसी स्थिति में वाष्पन दर संघनन दर के बराबर हो जाती है। इसे निम्नलिखित ढंग से दर्शाया जाता है।

$$H_2O\ (l) \rightleftharpoons H_2O\ (vap)$$

दो तीर इस बात को दर्शाते हैं कि दोनों दिशाओं में प्रक्रियाएं साथ-साथ होती हैं।

साम्यावस्था केवल भौतिक प्रक्रमों (Physical processes) में ही नहीं स्थापित होती है बल्कि यह रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए भी सत्य है। यदि किसी स्थिर ताप पर एक बंद पात्र में हम अभिकर्मक लेते हैं तो वे अभिक्रिया प्रारम्भ कर उत्पाद देते हैं। अभिक्रिया का तीव्र अथवा मंद होना उसकी प्रकृति एवं प्रायोगिक परिस्थितियों पर निर्भर करता है। धीरे-धीरे अभिकर्मकों का सान्द्रण कम होता जाता है तथा उत्पादों का सान्द्रण बढ़ता रहता है किन्तु कुछ समय पश्चात् न तो अभिकर्मकों के सान्द्रण में और न ही उत्पादों के सान्द्रण में कोई परिवर्तन होता है। ऐसी स्थिति में निकाय में गतिक साम्य (Dynamic Equilibrium) स्थापित हो जाता है तथा अग्र एवं उत्क्रम (Forward and reverse) अभिक्रियाओं की दर बराबर हो जाती है।

इसी कारण अभिक्रिया मिश्रण में उपस्थित विभिन्न घटकों के सान्द्रण में कोई परिवर्तन नहीं होता है। समस्त रासायनिक अभिक्रियाओं को इस साम्यावस्था के आधार पर तीन समूहों में वर्गीकृत किया जा सकता है।

(i) प्रथम समूह में उन अभिक्रियाओं को रखा गया है जो करीब-करीब पूर्ण हो जाती हैं तथा अभिकर्मकों का सान्द्रण नगण्य रह जाता है। कुछ अभिक्रियाओं में तो अभिकर्मकों का सान्द्रण इतना कम हो जाता है कि उनका परीक्षण प्रयोग द्वारा संभव नहीं हो पाता है।

(ii) द्वितीय समूह में उन अभिक्रियाओं को रखा गया है जिनमें बहुत कम मात्रा में उत्पाद बनते हैं तथा साम्यावस्था में अभिकर्मकों के अधिकांश भाग अपरिवर्तित रह जाते हैं।

(iii) तृतीय समूह में उन अभिक्रियाओं को रखा गया है जिनमें अभिकर्मकों एवं उत्पदों के सान्द्रण साम्यावस्था में तुलनायोग्य होते हैं।

साम्यावस्था पर अभिक्रिया किस सीमा तक पूर्ण होगी, यह उसकी प्रायोगिक परिस्थितियों पर निर्भर करता है। प्रयोगशाला तथा उद्योग में परिचालन परिस्थितियों (Operational conditions) को अनुकूलित (Optimize) करना बहुत महत्वपूर्ण होता है ताकि साम्यावस्था का झुकाव इच्छित उत्पाद की दिशा में हो। अभिक्रिया मिश्रण में से शुद्ध उत्पाद की प्राप्ति के लिए हमें वाष्पन, क्रिस्टलीकरण आदि जैसे विभिन्न भौतिक प्रक्रमों पर भी निर्भर रहना पड़ता है।

इस एकक में हम भौतिक तथा रासायनिक प्रक्रमों में साम्यावस्था के कुछ महत्वपूर्ण बिंदुओं पर विचार करेंगे।

7.1 भौतिक प्रक्रमों में साम्यावस्था

भौतिक प्रक्रमों के अध्ययन द्वारा साम्यावस्था में किसी निकाय के अभिलक्षणों को अच्छी तरह से समझा जा सकता है।

निम्न प्रावस्था (phase) रूपान्तरण प्रक्रम इसके सुविदित उदाहरण हैं।

ठोस ⇌ द्रव

द्रव ⇌ गैस

ठोस ⇌ गैस

7.1.1 ठोस-द्रव साम्यावस्था

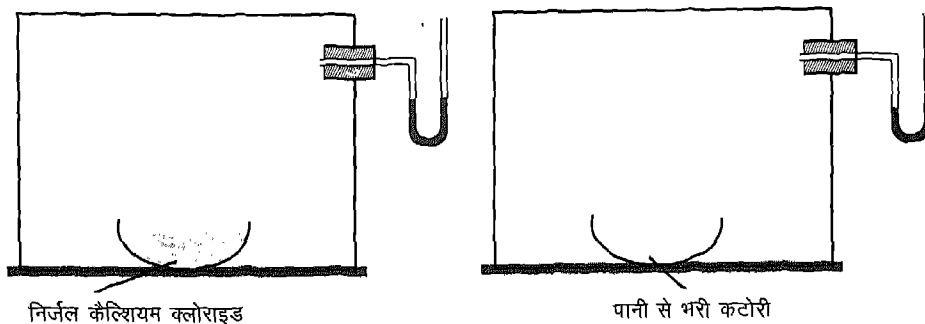
पूर्णरूपेण रोधी (Insulated) थर्मस फ्लास्क मे रखे बर्फ तथा जल (यह मानते हुए कि फ्लास्क में रखे पदार्थ तथा परिवेश (Surroundings) में ऊष्मा विनिमय नहीं होता है) 273 K तथा वायुमंडलीय दाब पर साम्यावस्था में होते हैं तथा यह निकाय रोचक अभिलक्षणों को दर्शाता है। सर्वप्रथम, हम देखते हैं कि बर्फ तथा जल के द्रव्यमानों में कोई परिवर्तन नहीं होता है। यह साम्यावस्था स्थैतिक नहीं है तथा यदि हम बर्फ तथा जल के प्रत्येक अणु को देख पाते तो बर्फ एवं जल के बीच तीव्र प्रक्रियाएं दिखाई पड़ती। द्रव (जल) के अणु बर्फ से टकराकर उसमें समाहित हो जाते हैं तथा बर्फ के उतने ही अणु द्रव प्रावस्था में चले जाते हैं। बर्फ तथा जल के द्रव्यमानों में कोई परिवर्तन नहीं होता है, क्योंकि बर्फ के अणुओं का जल में अंतरण दर एवं जल के अणुओं का बर्फ में उत्क्रम (Reverse) अंतरण दर 273 K तथा एक वायुमंडलीय दाब पर बराबर होते हैं। अतः यह स्पष्ट है कि बर्फ एवं जल केवल किसी विशेष ताप एवं दाब पर ही साम्यावस्था में होते हैं। वायुमंडलीय दाब पर किसी पदार्थ के लिए वह ताप जिस पर ठोस एवं द्रव प्रावस्थएं साम्यवस्था में होती हैं, मानक गलनांक या हिमांक कहलाता है। किसी पदार्थ का हिमांक दाब के साथ केवल थोड़ा सा ही परिवर्तित होता है। इस प्रकार यह निकाय गतिक साम्यावस्था (Dynamic Equilibrium) में होता है। जिससे निम्नलिखित निष्कर्ष प्राप्त होते हैं।

(i) दोनों विरोधी प्रक्रियाएं साथ-साथ होती हैं।

(ii) दोनों प्रक्रियाएं समान दर से होती है, इससे दोनों तरफ पदार्थो का द्रव्यमान स्थिर रहता है।

7.1.2 द्रव्य-वाष्प साम्यावस्था (Liquid-Vapour Equilibrium)

यह सामान्य अनुभव है कि दिल्ली (या जयपुर या हैदराबाद) का ताप एवं मुम्बई (या चेन्नई या कोलकाता) का ताप किसी विशेष दिन बराबर होते हुए भी मुम्बई (या चेन्नई या कोलकाता) में, विशेषतया गर्मी के महीनों में, पसीना अधिक आता है। हम तब अक्सर कहते हैं कि समुद्रों या वृहद जल समूह के किनारे के शहरों में आद्रता उच्च होती है निम्नलिखित साधारण प्रयोग के द्वारा इस तथ्य को समझा जा सकता है।

एक U नली को, जिसमें कुछ पारा भरा हो (मैनोमीटर), एक कांच (या प्लास्टिक) के बाक्स से रबड़ कार्क से जोड़ देते हैं। बाक्स में एक वाच ग्लास या पैट्री डिश में निर्जलीय कैल्यिसम क्लोराइड (या फासफोरस पेन्टाक्साइड) जैसा जल शोषक रखकर बाक्स की हवा को कुछ घंटो तक सुखाया जाता है और इसके पश्चात जल शोषक को बाक्स से निकाल लिया जाता है (चित्र 7.1)। बाक्स को एक तरफ टेढ़ा करके उसमें जल सहित एक वाच ग्लास (या पेट्री डीश) को शीघ्रता से रख दिया जाता है। मैनोमीटर को

चित्र 7.5 स्थिर ताप पर जल की साम्यावस्था पर वाष्प-दाब मापन

ध्यान से देखने पर पता चलता है कि कुछ समय पश्चात् इसकी दाहिनी भुजा में पारा धीरे-धीरे बढ़ता है और अन्ततः स्थिर हो जाता है अर्थात् बाक्स में दाब पहले बढ़ता है और फिर स्थिर हो जाता है। यह भी देखा जा सकता है कि वाच ग्लास में लिए गए जल का आयतन कम हो जाता है।

प्रारम्भ में बाक्स मे जल-वाष्प नहीं होती है या थोड़ी सी जल-वाष्प हो सकती है, किन्तु जब जल का वाष्पन होने लगता है तब बाक्स में जल के अणुओं के गैसीय प्रावस्था में बदलने के कारण वाष्प दाब बढ़ जाता है। वाष्पन दर स्थिर रहती है किन्तु समय के साथ दाब की वृद्धि दर में कमी होने लगती है और जब साम्यावस्था स्थापित हो जाती है तो नेट वाष्पन नहीं होता है। इसका तात्पर्य यह है कि जैसे-जैसे जल के अणुओं की संख्या गैसीय अवस्था में बढ़ने लगती है वैसे-वैसे गैसीय अवस्था से जल के अणुओं की द्रव अवस्था में संघनन दर साम्यावस्था स्थापित होने तक बढ़ती रहती है। अर्थात्,

साम्यावस्था पर, वाष्पन दर = संघनन दर

या $$H_2O\ (l) \rightleftharpoons H_2O\ (vap)$$

साम्यावस्था में जल अणुओं द्वारा उत्पन्न दाब किसी दिए ताप पर स्थिर रहता है तथा इसे जल का **साम्य वाष्प-दाब** (या जल का वाष्प-दाब) कहते हैं। द्रव का वाष्प दाब ताप के साथ बढ़ता है। यदि उपरोक्त प्रयोग वाच ग्लास में जल की विभिन्न मात्राओं के साथ दोहराया जाय तो किसी दिए गए ताप पर साम्य वाष्प दाब का मान जल की मात्रा से स्वतंत्र रहेगा अर्थात् जल की मात्रा पर निर्भर नहीं करेगा। यदि यह प्रयोग मेथिल ऐलकोहॉल एवं ऐसीटोन के साथ दोहराया जाए तो यह देखा जाएगा कि विभिन्न द्रवों के विभिन्न साम्य वाष्प-दाब होते है तथा अपेक्षाकृत उच्च वाष्प-दाब वाले द्रव अधिक वाष्पशील होते हैं। यदि तीन वाच ग्लासों में ऐसीटोन, ऐथिल ऐलकोहॉल एवं जल का 1mL अलग-अलग लेकर वायुमंडल में खुला रखा जाए तथा इस प्रयोग को एक गर्म कमरे में इन द्रवों के भिन्न-भिन्न आयतनों के साथ दोहराया जाए तो आप देखेगें कि इन सभी प्रयोगों में द्रव का पूर्ण वाष्पीकरण हो जाता है तथा पूर्ण वाष्पन का समय द्रव की प्रकृति, द्रव की मात्रा तथा ताप पर निर्भर करता है। जब वाच ग्लास को वायुमंडल में खुला रखा जाता है तो वाष्पन-दर तो स्थिर रहती है किन्तु वाष्प के अणु कमरे के पूरे आयतन में फैल जाते हैं। अतः वाष्प से द्रव अवस्था में संघनन दर वाष्पन दर से कम होती है। इसके फलस्वरूप सम्पूर्ण द्रव वाष्पित हो जाता है। ये खुले निकाय के उदाहरण हैं (एकक-5) तथा खुले निकाय में साम्यावस्था स्थापित होना संभव नहीं है।

हमारा वायुमंडल एक खुला निकाय है तथा वायु में पानी का वाष्प दाब उस क्षेत्र में पानी की मात्रा, वायुवेग तथा ताप आदि पर निर्भर करता है। समुद्र या झील के किनारे, खास तौर पर जब वायु वेग अधिक न हो तो, जल वाष्प की मात्रा किसी दिए गए ताप पर (जैसा कि कोलकाता, मुम्बई एवं चेन्नई में) राजस्थान के नगरों (मरूस्थल) अथवा दिल्ली एवं हैदराबाद की तुलना में अधिक होती है।

उदाहरण 7.1

जल, ऐसीटोन तथा ऐथेनॉल का वाष्प दाब 293 K पर क्रमशः 2.34, 13.36 एवं 5.85 kP_a है। इनमें से किसका निम्नतम एवं किसका उच्चतम क्वथनांक होगा? एक बंद बर्तन में 293 K पर साम्यावस्था स्थापित होने के पहले इनमें से किसका वाष्पन सबसे कम होगा?

हल

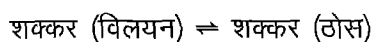
हम जानते हैं कि जब ताप बढ़ता है तो द्रव का वाष्प-दाब भी बढ़ता है तथा क्वथनांक पर द्रव का वाष्प-दाब वायुमंडीय दाब के बराबर हो जाता है। कम वाष्प दाब वाले द्रव का

वाष्प-दाब वायुमंडलीय दाब के बराबर करने के लिए उसे अधिक ताप तक गर्म करना पड़ता है। इसलिए उच्चतम वाष्प-दाब वाले द्रव का क्वथ्नांक निम्नतम होगा। ऐसीटोन का क्वथनांक निम्नतम तथा जल का क्वथनांक उच्चतम होगा।

293 K पर बन्द बर्तन में साम्यवास्था स्थापित होने के पहले जल का वाष्पन सबसे कम होता है।

7.1.3 द्रव में ठोस अथवा गैस की घुलनशीलता सम्बन्धी साम्य

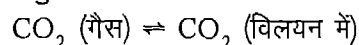
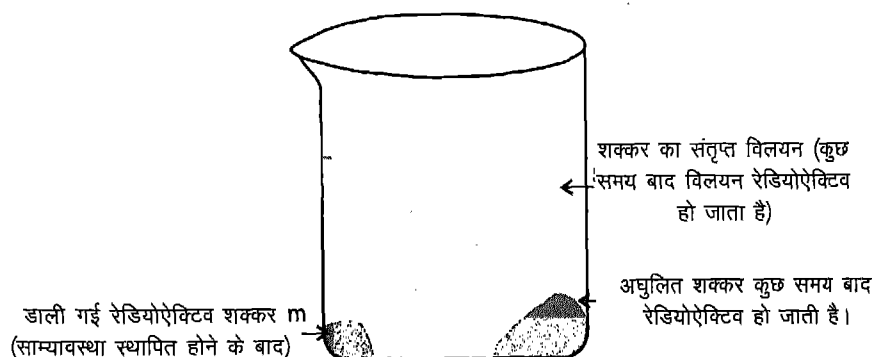
द्रव-ठोस साम्यावस्था : यह सर्वविदित है कि दिए गए जल की एक निश्चित मात्रा में निश्चित ताप पर लवण या चीनी की एक सीमित मात्रा ही घुलती है। किसी ताप पर दिए गए विलयन में यदि और अधिक विलेय न घुल सके तो ऐसे विलयन को संतृप्त (Saturated) विलयन कहते हैं। संतृप्त विलयन में विलेय की सान्द्रता ताप पर निर्भर करती है। यदि आप अधिक ताप पर चीनी का संतृप्त विलयन बनाकर ठंडा करें तो आप देखेंगे कि चीनी के ठोस कण अलग हो जाते हैं। संतृप्त विलयन में विलेय अणुओं की ठोस अवस्था एवं विलेय के विलयन में अणुओं के बीच साम्यावस्था रहती है

$$\text{शक्कर (विलयन)} \rightleftharpoons \text{शक्कर (ठोस)}$$

तथा साम्यावस्था में

शक्कर का विलयन दर = शक्कर का क्रिस्टलन दर

रेडियोऐक्टिव शक्कर की सहायता से उपरोक्त दरों एवं साम्यावस्था की गतिक प्रकृति को सिद्ध किया गया है (चित्र 7.2) यदि हम अरेडियोऐक्टिव (non-radioactive) शक्कर के संतृप्त विलयन में रेडियाऐक्टिव शक्कर की कुछ मात्रा डाल दें तो कुछ समय बाद हमें विलयन एवं ठोस शक्कर दोनों में ही रेडियोऐक्टिवता मिलेगी। प्रारम्भ में विलयन मे रेडियोऐक्टिव शक्कर के अणु नहीं थे किन्तु साम्यावस्था की गतिक प्रकृति के कारण रेडियोऐक्टिव एवं अरेडियोऐक्टिव शक्कर के अणुओं का दोनों प्रावस्थाओं में विनिमय होता है। इसलिए रेडियोऐक्टिव एवं अरेडियोऐक्टिव शक्कर अणुओं का अनुपात तब तक बढ़ता है जब तक कि यह एक स्थिर मान तक न पहुंच जाए।

द्रव-गैस साम्यावस्था : हम सभी जानते हैं कि जब सोडा जल की बोतल खोली जाती है तो उसमें घुली हुई कार्बनडाईआक्साइड गैस की कुछ मात्रा तेजी से बाहर निकलने लगती है। यह घटना (phenomenon) अधिक दाब पर कार्बनडाईआक्साइड की जल में अधिक विलेयता के कारण होती है। स्थिर ताप एवं दाब पर गैस के अविलेय अणुओं एवं द्रव में घुले अणुओं के बीच साम्यावस्था स्थापित रहती है।

$$CO_2 \text{ (गैस)} \rightleftharpoons CO_2 \text{ (विलयन में)}$$

इस प्रकार की साम्यावस्था का अध्ययन हेनरी ने किया तथा उसने पाया कि ***"किसी निश्चित ताप पर एक निश्चित मात्रा के विलायक में घुली हुई गैस की मात्रा विलायक के ऊपर गैस के दाब के समानुपाती होती हैं।"*** साथ ही यह मात्रा ताप के बढ़ने के साथ घटती जाती है। इसे हेनरी के नियम के नाम से जाना जाता है। CO_2 गैस को अधिक दाब पर सोडा-जल की बोतल में भरा जाता है। इस दाब पर (साम्यावस्था के अनुसार) गैस के बहुत अधिक अणु द्रव में विलेय हो जाते हैं। जैसे ही बोतल खोली जाती है वैसे ही बोतल के द्रव की सतह पर दाब अचानक कम हो जाता है। जिससे जल में घुली हुई कार्बनडाइआक्साइड निकलकर वायुमंडलीय (निम्न) दाब पर नई साम्यावस्था

चित्र 7.5 साम्यावस्था की गतिक प्रकृति का प्रदर्शन

(जिसमें CO_2 अणुओं की बहुत कम मात्रा विलयन में होती है) की तरफ अग्रसर होती है। यदि सोडा-जल की इस बोतल को कुछ समय तक हवा में खुला छोड़ दिया जाय तो इसमें से लगभग सभी गैस निकल जाती है।

उदाहरण 7.2

288 K पर 100 mL जल में 0.200 g आयोडीन डालकर साम्यावस्था स्थापित होने तक मंथन (Stir) किया गया। विलयन में आयोडीन की मात्रा एवं अविलेय आयोडीन की मात्रा क्या होगी। इस साम्यावस्था पर इसमें 150 mL जल पुनः डालने पर आयोडीन की घुली हुई एवं अविलेय मात्रा कितनी होगी? विलयन में आयोडीन की सान्द्रता क्या होगी?

साम्यावस्था पर

$[I_2\ (aq)]_{\text{साम्यपर}} = 0.0011\ \text{mol L}^{-1}$ (288K पर)

हल

आयोडीन का मोलर द्रव्यमान = 254 g mol^{-1}

साम्यावस्था पर 1 लीटर जल में आयोडीन की मात्रा

$= 0.0011\ \text{mol L}^{-1} \times 254\ \text{g mol}^{-1}$

$= 0.2794\ \text{g L}^{-1}$

$\cong 0.28\ \text{g L}^{-1}$

इसलिए 100 mL में घुली आयोडीन की मात्रा = 0.028 g

तथा अविलेय आयोडीन की मात्रा = (0.200 – 0.028) g

= 0.172 g

साम्यावस्था पर 150 mL जल पुनः डालने पर कुछ और आयोडीन घुलेगी।

150 mL जल डालने पर विलयन का आयतन

= 100 mL + 150 mL

= 250 mL

250 mL जल में घुली आयोडीन की मात्रा

$$= \frac{0.28\text{g} \times 250\text{mL}}{1000\text{mL}} = 0.070\ \text{g आयोडीन}$$

∴ अविलेय आयोडीन की मात्रा = 0.200 g – 0.070 g

= 0.130 g

$$\text{मोलर सांद्रता} = \frac{0.070\text{g}}{254\text{g mol}^{-1} \times 250\text{mL}} \times \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}}$$

$$= 0.0011\ \text{mol L}^{-1}$$

7.1.4 भौतिक प्रक्रमों में साम्यावस्था के सामान्य अभिलक्षण

यह देखा गया है कि

(i) द्रव्य ⇌ वाष्प साम्यावस्था के लिए, किसी निश्चित ताप पर वाष्प-दाब स्थिर होता है।

(ii) ठोस ⇌ द्रव, साम्यावस्था के लिए, वायुमंडलीय दाब पर एक ही ताप (गलनांक) ऐसा होता है जिस पर दोनों प्रावस्थाएं पाई जाती हैं। यदि परिवेश (Surrounding) से ऊष्मा का विनिमय न हो तो दोनों प्रावस्थाओं के द्रव्यमान स्थिर होते हैं।

(iii) द्रव में ठोस की घुलनशीलता के लिए, किसी निश्चित ताप पर ठोस की द्रव में विलेयता निश्चित होती है।

(iv) द्रव-गैस साम्यावस्था में द्रव में गैस की विलेयता द्रव के ऊपर गैस के दाब (सांद्रता) के समानुपाती होती है। इन निष्कर्षों को सारणी 7.1 में सूचीबद्ध किया गया है।

सारणी 7.1 भौतिक साम्यावस्था की कुछ विशेषताएं

प्रक्रम	विशेषताएं
H_2O (l) ⇌ H_2O (g)	निश्चित ताप पर PH_2O स्थिर होता है
H_2O (s) ⇌ H_2O (l)	स्थिर दाब पर गलनांक निश्चित होता है।
विलेय (s) ⇌ विलेय (विलयन)	विलयन में विलेय का सांद्रण निश्चित ताप पर स्थिर होता है
गैस (g) ⇌ गैस (aq)	[गैस (aq)]/[गैस (g)] निश्चित ताप पर स्थिर होता है
उदाहरणार्थ CO_2 (g) ⇌ CO_2 (aq)	[CO_2 (aq)]/[CO_2 (g)] निश्चित ताप पर स्थिर होता है

उपरोक्त वर्णित भौतिक प्रक्रमों में सभी निकाय- साम्यावस्था के सामान्य अभिलक्षण निम्नलिखित हैं।

(i) निश्चित ताप पर केवल बन्द निकाय (closed system) में ही साम्यावस्था संभव है।

(ii) दोनों विरोधी अभिक्रियाएं बराबर वेग से होती हैं तथा इनमें गतिक किंतु स्थाई स्थिति होती है।

(iii) निकाय के सभी मापने योग्य गुण-धर्म स्थिर होते हैं।

(iv) जब किसी भौतिक प्रक्रम में साम्यावस्था स्थापित हो जाती है तो सारणी 7.1 में वर्णित मापदंडों में से किसी एक का मान निश्चित ताप पर स्थिर होना वर्णित साम्यावस्था की पहचान है।

(v) किसी भी समय इन राशियों का मान यह दर्शाता है कि साम्यावस्था के पूर्व उस समय तक अभिक्रिया किस हद तक पूर्ण हो चुकी है।

7.2 रासायनिक प्रक्रमों में साम्यावस्था-गतिक साम्य

यह पहले ही बताया जा चुका है कि बन्द निकाय में की जाने वाली रासायनिक अभिक्रियाएं भी अन्ततः साम्यावस्था की स्थिति में पहुंच जाती हैं। यह साम्यावस्था भी भौतिक प्रक्रमों की साम्यावस्था जैसी गतिक प्रकृति की होती है। यह गतिक साम्यावस्था अग्रिम अभिक्रिया (जिसमें अभिकर्मक उत्पाद में बदल जाते हैं) तथा विपरीत अभिक्रिया (जिसमें उत्पाद मूल अभिकर्मक में बदल जाते हैं) से मिलकर उत्पन्न होती है।

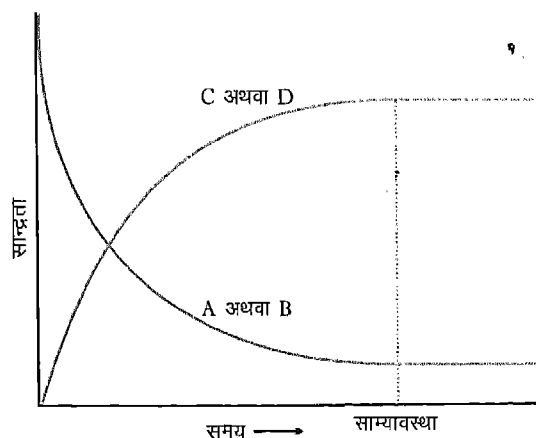
हम निम्नलिखित उत्क्रमणीय अभिक्रिया पर विचार करें

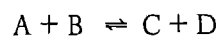
$$A + B \rightleftharpoons C + D \quad (7.1)$$

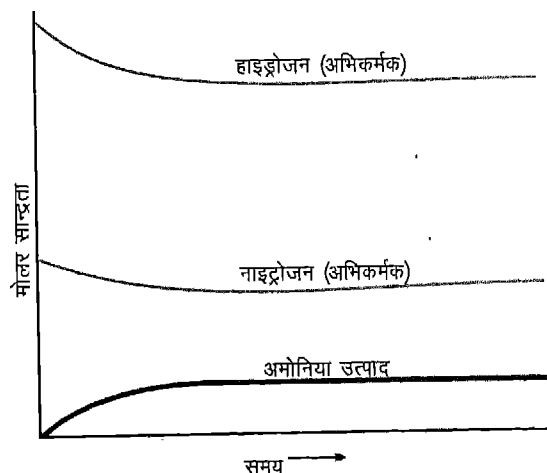
यहां A तथा B आपस में अभिक्रिया करते हैं। समय के साथ इनकी सान्द्रता एवं अग्रिम अभिक्रिया का वेग घटता जाता है। C तथा D के बढ़ते सान्द्रण के साथ, वे अभिक्रिया करके A तथा B बनाते हैं।

$$C + D \rightarrow A + B \quad (7.2)$$

जैसे-जैसे C तथा D के सान्द्रण बढ़ते जाते हैं वैसे-वैसे C तथा D के बीच अभिक्रिया वेग समय के साथ बढ़ता जाता है। अग्रिम अभिक्रिया की दर के सतत घटने एवं विपरीत अभिक्रिया दर के सतत बढ़ने के फलस्वरूप एक ऐसी स्थिति आती है जब दोनों अभिक्रियाओं की दर समान हो जाती है। ऐसी स्थिति में निकाय में साम्यावस्था स्थापित हो जाती है (चित्र 7.3)।

यही साम्यावस्था C तथा D के बीच अभिक्रिया कराके भी प्राप्त की जा सकती है यदि प्रारंभ में A तथा B न हों। साम्यावस्था स्थापित हो जाने पर अग्रिम एवं उत्क्रम (विपरीत)

चित्र 7.3 रासायनिक साम्यावस्था की प्राप्ति

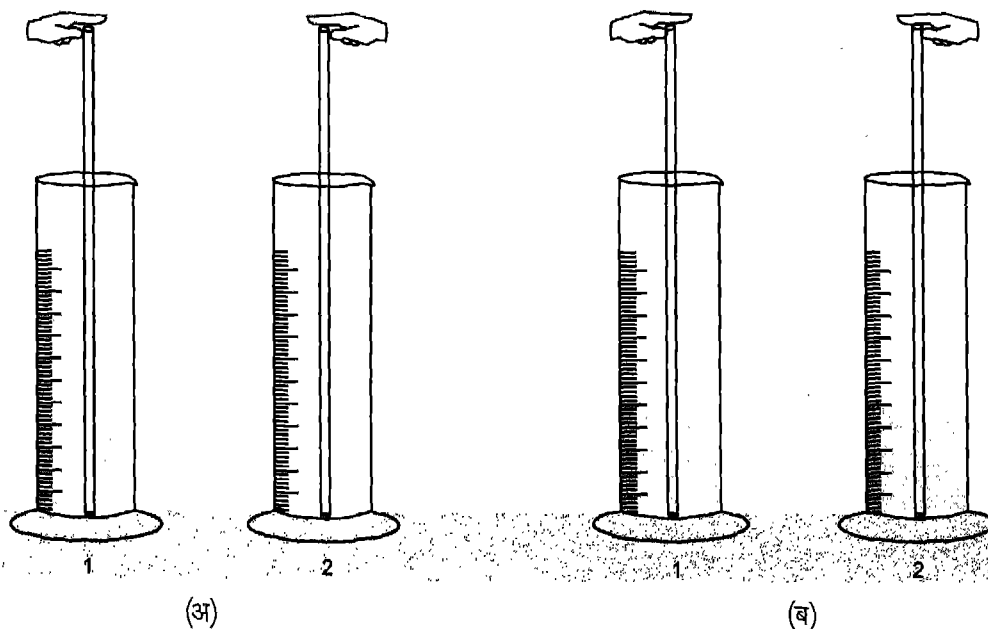
$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

अभिक्रियाएं बंद नहीं होती हैं तथा समान दर से होती रहती है। यह साम्यावस्था दोनों में से किसी भी दिशा से प्राप्त की जा सकती है

हाबर-विधि द्वारा अमोनिया के संश्लेषण में रासायनिक साम्यावस्था की गतिक प्रकृति को दर्शाया जा सकता है। हाबर ने उच्च ताप तथा दाब पर नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन की विभिन्न ज्ञात मात्राओं के साथ अभिक्रिया कराकर नियमित अंतराल पर अमोनिया की मात्रा ज्ञात की। इसके आधार पर उन्होने अभिक्रिया में शेष नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन की सान्द्रता ज्ञात की। चित्र 7.4 दर्शाता है कि एक निश्चित समय के बाद कुछ अभिकर्मकों के शेष रहने पर भी अमोनिया का सांद्रण एवं मिश्रण का संघटन वही बना रहता है। मिश्रण के संघटन की स्थिरता इस बात का संकेत देती है कि

चित्र 7.4 अभिक्रिया $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ में साम्यावस्था का प्रदर्शन

गतिक साम्यावस्था - छात्रों के लिए एक प्रयोग

भौतिक या रासायनिक अभिक्रियाओं में साम्यावस्था की प्रकृति हमेशा गतिक होती है। रेडियोऐक्टिव समस्थानिकों के प्रयोग द्वारा इस तथ्य को प्रदर्शित किया जा सकता है। किन्तु किसी स्कूल की प्रयोगशाला में इसे प्रदर्शित करना संभव नहीं है। इस तथ्य को निम्नलिखित प्रयोग द्वारा आसानी से दिखाया जा सकता है।

100 mL के दो मापन सिलिन्डर (जिस पर 1 एवं 2 लिखा हो) एवं 30 cm लम्बी दो कांच की नलियां लो। नलियो का व्यास या तो समान हो सकता है या उनमें 3 से 5 mm तक भिन्नता हो सकती है। मापन सिलिन्डर-1 के आधे भाग में रंगीन जल (जल में पोटैशियम परमैंगनेट का एक क्रिस्टल डालकर रंगीन जल बनाओ) भरते हैं तथा सिलिन्डर-2 को खाली रखते हैं। सिलिन्डर-1 में एक नली तथा सिलिन्डर-2 में दूसरी नली रखते हैं। सिलिन्डर-1 वाली नली के ऊपरी छिद्र को अंगुली से बन्द करो एवं इसके निचले हिस्से में भरे गए जल को सिलिन्डर-2 में डालो। सिलिन्डर-2 में रखी नली का प्रयोग करते हुए उसी प्रकार सिलिन्डर-2 से सिलिन्डर-1 में जल स्थानान्तरित करो। इस प्रकार दोनो नलियों की सहायता से सिलिन्डर-1 से सिलिन्डर-2 में एवं सिलिन्डर-2 से सिलिन्डर-1 में रगीन जल बार-बार तब तक स्थानान्तरित करते रहो जब तक कि दोनों सिलिन्डरों में रंगीन जल का स्तर समान न हो जाय।

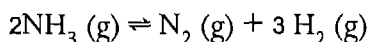
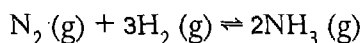
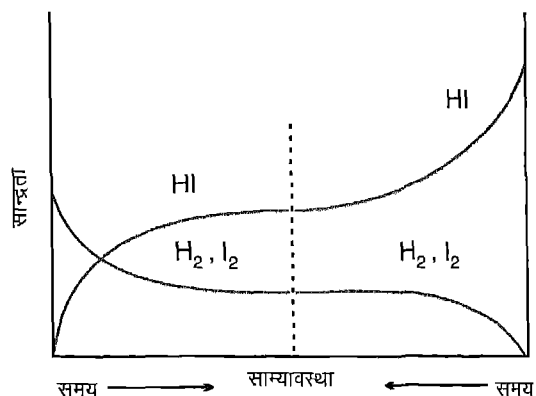
यदि इन दो सिलिन्डरों में अब रंगीन विलयन का स्थानान्तरण एक से दूसरे में करते रहो तो इन दो सिलिन्डरों में रगीन जल के स्तर में अब कोई परिवर्तन नहीं होगा। यदि इन दो सिलिन्डरों में रंगीन जल के स्तर को हम क्रमशः अभिकर्मकों एवं उत्पादों के सान्द्रण के रूप में देखें तो हम कह सकते हैं कि स्थानांतरण की प्रक्रिया इस प्रक्रिया की गतिक प्रकृति को इंगित करती है जो रंगीन जल का स्तर स्थाई होने पर भी जारी रहती है। यदि हम इस प्रयोग को विभिन्न व्यास वाली दो नलियों की सहायता से दोहराएं तो हम देखेंगे कि इन दो सिलिन्डरों में रंगीन जल के स्तर भिन्न होंगे। इन दो सिलिन्डरों में रंगीन जल के स्तर में अंतर भिन्न व्यास की नलियों के कारण होता है।

चित्र 7.5 साम्यावस्था की गतिक प्रकृति का प्रदर्शन (अ) प्रारम्भिक अवस्था (खाली सिलिन्डर-2 में उत्पाद न होने का संकेत है) (ब) अंतिम अवस्था जब साम्यावस्था स्थापित है।

साम्यावस्था स्थापित हो गई है। अभिक्रिया की गतिक प्रकृति को समझने के लिए अमोनिया का संश्लेषण करीब-करीब उन्हीं प्रारम्भिक परिस्थितियों, वहीं आंशिक दाब एवं ताप पर, किन्तु H_2 की जगह D_2 (Deuterium) लेकर किया गया। H_2 या D_2 लेकर N_2 के साथ अभिक्रिया कराने पर साम्यावस्था पर समान संघटन वाला अभिक्रिया मिश्रण प्राप्त होता है किन्तु अभिक्रिया मिश्रण में H_2 एवं NH_3 के स्थान पर क्रमशः D_2 एवं ND_3 मौजूद रहते हैं। साम्यावस्था स्थापित होने के बाद दोनो मिश्रण (जिसमें H_2, N_2, NH_3 तथा D_2, N_2 एवं ND_3 होते हैं) को आपस में मिलाकर कुछ समय के लिए छोड़ देते हैं। बाद में इस मिश्रण का विश्लेषण करने पर पता चलता है कि अमोनिया की सान्द्रता अपरिवर्तित रहती है। हालांकि जब इस मिश्रण का विश्लेषण द्रव्यमान स्पेक्ट्रोमीटर (mass spectrometer) द्वारा किया जाता है तो इसमें ड्यूटीरियम युक्त विभिन्न अमोनिया अणु (NH_3, NH_2D, NHD_2 तथा ND_3) एवं हाइड्रोजन अणु (H_2, HD एवं D_2) पाए जाते हैं। इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि साम्यावस्था के बाद भी मिश्रण में अग्रिम एवं उत्क्रम अभिक्रियाओं के होते रहने के कारण अणुओं में H एवं D परमाणुओं का विनिमय (Scrambling) होता रहता है। साम्यावस्था स्थापित होने के बाद यदि अभिक्रिया समाप्त हो जाती तो इस प्रकार का मिश्रण प्राप्त होना संभव न होता।

अमोनिया के संश्लेषण में समस्थानिक (deuterium) के प्रयोग से यह स्पष्ट होता है कि रासायनिक अभिक्रियाओं में गतिक साम्यावस्था स्थापित होने पर अग्रिम एवं उत्क्रम अभिक्रियाओं की दर समान होती है तथा इसके मिश्रण के संघटन में कोई नेट परिवर्तन नहीं होता है।

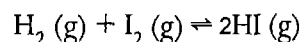
साम्यावस्था दोनों दिशाओं द्वारा स्थापित की जा सकती है, चाहे H_2 (g) तथा N_2 (g) की अभिक्रिया कराकर NH_3 (g) प्राप्त किया जाय या NH_3 (g) का विघटन कराकर N_2 (g) एवं H_2 (g) प्राप्त की जाय

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

$$2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$$

इसी प्रकार हम अभिक्रिया $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ पर विचार करें। आइए हम H_2 एवं I_2 के बराबर-बराबर प्रारम्भिक सान्द्रण से अभिक्रिया शुरू करें। अभिक्रिया अग्रिम दिशा में अग्रसर होती है तथा H_2 एवं I_2 के सान्द्रण कम होने लगते हैं एवं HI का सान्द्रण बढ़ने लगता है जब तक कि साम्यावस्था स्थापित न हो जाय। अगर HI से शुरूकर अभिक्रिया को होने दें तो HI का सान्द्रण कम होने लगता है तथा H_2 एवं I_2 के सान्द्रण तब तक बढ़ते रहते हैं जबतक कि साम्यावस्था स्थापित न हा जाए। चित्र 7.6 से स्पष्ट है कि निश्चित आयतन में H एवं I के परमाणुओं की कुल संख्या वहीं हो तो चाहें हम शुद्ध अभिकर्मकों से या शुद्ध उत्पादों से अभिक्रिया शुरू करे वही साम्यावस्था मिश्रण प्राप्त होता है। [यदि 1 मोल H_2 एवं 1 मोल I_2 लेकर अभिक्रिया की जाए तो विपरीत क्रिया को 2 मोल HI से प्रारम्भ किया जाना चाहिए।

चित्र 7.6 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ अभिक्रिया में रासायनिक साम्यावस्था किसी भी दिशा से स्थापित हो सकती है।

7.3 रासायनिक साम्यावस्था के नियम तथा साम्यावस्था स्थिरांक

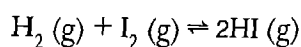
हाबर के बहुत पहले कैटो गुलवर्ग (Cato Gulberg) एवं पीटर वागे (Peter Weage) 1864 में अभिकर्मकों एवं उत्पादों के सान्द्रणों के बीच मात्रात्मक संबंध द्वारा साम्यावस्था का वर्णन कर चुके थे। उनके द्वारा प्रतिपादित सुझावों को अच्छी तरह समझने के लिए एक बंद वाहिपात्र (sealed vessel) में 731 K पर गैसीय हाइड्रोजन एवं गैसीय आयोडीन के बीच अभिक्रिया पर विचार करें। इस अभिक्रिया का अध्ययन विभिन्न प्रायोगिक परिस्थितियों में किया गया।

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

पहले चार (1, 2, 3 तथा 4) प्रयोगों में प्रारम्भ में बन्द पात्रों में केवल गैसीय हाइड्रोजन एवं गैसीय आयोडीन थे। प्रत्येक प्रयोग हाइड्रोजन एवं आयोडीन के भिन्न-भिन्न सांद्रण के साथ किया गया। कुछ समय बाद बन्द पात्र में मिश्रण के रंग की तीव्रता स्थिर हो गई अर्थात् साम्यावस्था स्थापित हो गई। अन्य दो प्रयोग (नं. 5 एवं 6) केवल गैसीय HI लेकर प्रारम्भ किए गए तथा इस प्रकार विपरीत अभिक्रिया से साम्यावस्था स्थापित हुई। सारणी 7.2 में इन सभी छः प्रयोगों के आंकड़े दिए गए हैं।

सारणी 7.2 प्रारम्भिक एवं साम्यावस्था पर H_2, I_2 एवं HI के सान्द्रण

प्रयोग संख्या	प्रारम्भिक सान्द्रण/mol L^{-1}			साम्यावस्था सान्द्रण/mol L^{-1}		
	$[H_2(g)]$	$[I_2(g)]$	$[HI(g)]$	$[H_2(g)]$	$[I_2(g)]$	$[HI(g)]$
1.	2.4×10^{-2}	1.38×10^{-2}	0	1.14×10^{-2}	0.12×10^{-2}	2.52×10^{-2}
2.	2.4×10^{-2}	1.68×10^{-2}	0	0.92×10^{-2}	0.20×10^{-2}	2.96×10^{-2}
3.	2.44×10^{-2}	1.98×10^{-2}	0	0.77×10^{-2}	0.31×10^{-2}	3.34×10^{-2}
4.	2.46×10^{-2}	1.76×10^{-2}	0	0.92×10^{-2}	0.22×10^{-2}	3.08×10^{-2}
5.	0	0	3.04×10^{-2}	0.345×10^{-2}	0.345×10^{-2}	2.35×10^{-2}
6.	0	0	7.58×10^{-2}	0.86×10^{-2}	0.86×10^{-2}	5.86×10^{-2}

निम्नलिखित समीकरण के अनुसार

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

1 mol 1 mol 2 mol

हाइड्रोजन का एक मोल आयोडीन के एक मोल से अभिक्रिया करके दो मोल HI बनाता है। 1 से 4 तक प्रयोगों से यह देखा जा सकता है कि :

अभिकृत H_2 के मोल की संख्या = अभिकृत I_2 के मोल की संख्या = ½ (उत्पाद HI के मोल की संख्या)

प्रयोग संख्या 5 तथा 6 में हम देखते हैं कि

$$[H_2(g)]_{eq} = [I_2(g)]_{eq}$$

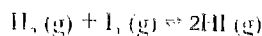
क्या साम्यावस्था स्थापित होने पर अभिकर्मकों एवं उत्पादों के सान्द्रण के बीच कोई संबंध है? हम कई सम्भावनाओं को सोच सकते हैं। नीचे दिए सामान्य व्यंजक पर हम विचार करें :

$$\frac{[HI(g)]_{eq}}{[H_2(g)]_{eq}\,[I_2(g)]_{eq}}$$

सारणी 7.2 में दिए गए आंकड़ों की सहायता से यदि हम अभिकर्मकों एवं उत्पादों के साम्यावस्था सान्द्रण को उपरोक्त व्यंजक में रखें तो उस व्यंजक का मान स्थिर न होकर भिन्न-भिन्न होता है [सारणी 7.3]। यदि हम निम्नलिखित व्यंजक लें,

$$\frac{[HI(g)]^2_{eq}}{[H_2(g)]_{eq}\,[I_2(g)]_{eq}}$$

सारणी 7.3 अभिकर्मकों के साम्य सान्द्रण सम्बंधी व्यंजक

$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

प्रयोग संख्या	[illegible]	[illegible]
1	1840	46.4
2	1610	47.6
3	1400	46.7
4	1520	46.9
5	1970	46.4
6	790	46.4

तो हम पाते हैं कि सभी छः प्रयोगों में यह व्यंजक स्थिर मान देता है (जैसा कि सारणी 7.3 में दिखाया गया है)। यह देखा जा सकता है कि इस व्यंजक में अभिकर्मकों एवं उत्पाद के सान्द्रणों में घात (Power) का मान वही है जो रासायनिक अभिक्रिया के समीकरण में लिखे उनके समीकरणमितीय *अनुपात गुणांक* (Stoichiometric coefficients) हैं। साम्यावस्था में इस व्यंजक के मान को साम्यावस्था स्थिरांक कहा जाता है तथा इसे 'K_c' प्रतीक द्वारा दर्शाया जाता है। इस प्रकार अभिक्रिया H_2 (g) + I_2 (g) ⇌ 2HI (g) के लिए K_c अर्थात साम्यावस्था स्थिरांक को निम्नलिखित रूप में दिखाया जाता है।

$$K_c = \frac{[HI(g)]_{eq}^2}{[H_2(g)]_{eq}[I_2(g)]_{eq}}$$

ऊपर दिए व्यंजक में सान्द्रता के पादांक के रूप में जो 'eq' लिखा गया है वह सामान्यतः नहीं लिखा जाता है क्योंकि यह माना जाता है कि K_c के व्यंजक में सान्द्रता का मान सम्यावस्था पर ही है। अतः हम लिखते हैं

$$K_c = \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]}$$

पादांक 'c' इंगित करता है कि K_c का मान सान्द्रण की एकक mol L^{-1} में व्यक्त किया जाता है। इस बात का ध्यान रखना चाहिए कि साम्यावस्था स्थापित होने के बाद व्यंजक $[HI(g)]^2 / [H_2(g)][I_2(g)]$ का मान निश्चित ताप पर स्थिर रहता है चाहें बन्द नली में H_2 (g), I_2 (g) एवं HI(g) के प्रारम्भिक सान्द्रण कुछ भी हों (सारणी 7.2 एवं 7.3)। सामान्यतः सभी प्रकार की रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए साम्यावस्था स्थिरांक के व्यंजक का संबंध अभिक्रिया के रासायनिक समीकरण के समीकरणमितीय अनुपात गुणांक से होता है तथा इस प्रकार एक सामान्यकथन जिसे साम्यावस्था-नियम या रासायनिक साम्यावस्था का नियम (Law of Chemical Equilibrium) कहते हैं प्रतिपादित किया जा सकता है जो इस प्रकार है :

किसी दिए गए ताप पर अभिक्रिया उत्पादों के सांद्रणों का गुणनफल एवं अभिकर्मकों के सांद्रण गुणनफल का अनुपात स्थिर रहता है। ऐसा करते समय सांद्रण व्यक्त करने के लिए संतुलित रासायनिक समीकरण में अभिकर्मकों एवं उत्पादों के समीकरण–मितीय अनुपात को उनके सान्द्रण के घातांक के रूप में व्यक्त किया जाता है।

इस प्रकार एक सामान्य अभिक्रिया, aA + bB ⇌ cC + dD के लिए साम्यावस्था स्थिरांक को निम्नलिखित व्यंजक से व्यक्त किया जाता है

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

अभिक्रिया उत्पाद (C या D) अंश में तथा अभिकर्मक (A तथा B) हर में होते हैं। प्रत्येक सान्द्रण (उदाहरण , [C], [D], आदि-आदि) को संतुलित अभिक्रिया में समीकरणमितीय अनुपात गुणांक के घातांक के रूप में व्यक्त किया जाता है जैसे, $4NH_3 + 5O_2$ (g) ⇌ 4 NO (g) + $6H_2O$ (g) अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक को निम्न रूप में व्यक्त करते हैं।

$$K_c = \frac{[NO]^4[H_2O]^6}{[NH_3]^4[O_2]^5}$$

विभिन्न अवयवों (species) के मोलर सान्द्रण को उन्हें वर्गाकार कोष्टक में रखकर दर्शाया जाता है तथा यह माना जाता है कि ये साम्यावस्था सान्द्रण हैं। जब तक कि बहुत आवश्यक न हो, साम्यावस्था स्थिरांक के व्यंजक में प्रावस्थाएं (ठोस, द्रव या गैस) नहीं लिखी जाती हैं।

प्रायः साम्यावस्था स्थिरांकों के मान उन रासायनिक समीकरणों के लिए लिखे जाते हैं जिनमें समीकरणमितीय अनुपात गुणांक कम से कम पूर्णांक वाले हों। यदि हम समीकरणमितीय अनुपात गुणांक बदल देते हैं (जैसे पूरी अभिक्रिया समीकरण को किसी घटक (factor) से गुणा करें तो साम्यावस्था स्थिरांक के लिए व्यंजक लिखते समय यह सुनिश्चित करना चाहिए कि यह व्यंजक उस परिवर्तन को भी व्यकत करें।

यदि H_2 (g) + I_2 (g) ⇌ 2HI (g) अभिक्रिया के साम्यावस्था व्यंजक को निम्न रूप में लिखा जाय

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = x$$

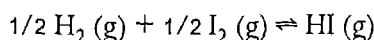
तो उत्क्रम अभिक्रिया 2HI (g) ⇌ H_2 (g) + I_2 (g) के लिए साम्यावस्था स्थिरांक उसी ताप पर इस प्रकार होगा

$$K'_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{1}{x} = \frac{1}{K_c}$$

इस प्रकार,

$$K_c' = \frac{1}{K_c}$$

उत्क्रम अभिक्रिया का साम्यावस्था स्थिरांक अग्रिम अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक के व्युत्क्रम होता है।

उपरोक्त अभिक्रिया को निम्न रूप में लिखने पर

$$1/2\, H_2(g) + 1/2\, I_2(g) \rightleftharpoons HI(g)$$

साम्यावस्था स्थिराक का मान होगा

$$K''_c = \frac{[HI]}{[H_2]^{1/2}[I_2]^{1/2}} = \left[\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}\right]^{1/2} = x^{1/2} = K_c^{1/2}$$

अभिक्रिया $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ को 1/2 से गुणा करने पर $1/2\, H_2(g) + 1/2\, I_2(g) \rightleftharpoons HI(g)$ अभिक्रिया मिलती है और उनके साम्यावस्था स्थिरांकों के मान में सम्बंध ऊपर वर्णित है।

इस प्रकार यदि हम 'n' से गुणा करें तो अभिक्रिया $n\,H_2(g) + nI_2(g) \rightleftharpoons 2nHI(g)$ प्राप्त होगी तथा इसका साम्यावस्था स्थिरांक का मान K_c^n होगा। इन परिणामों को सारणी 7.4 में संकलित किया गया है।

सारणी 7.4 एक सामान्य उत्क्रमणीय अभिक्रिया, $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ के लिए साम्यावस्था स्थिरांकों में संबंध

रासायनिक अभिक्रिया	साम्यावस्था स्थिरांक
$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	K
$cC + dD \rightleftharpoons aA = bB$	$K_1\left(=\frac{1}{K}\right)$
$naA + nbB \rightleftharpoons ncC = ndD$	$K_2(=K^n)$

हम जानते हैं कि साम्यावस्था स्थिरांक का मान उससे संबंधित संतुलित रासायनिक समीकरण के संदर्भ में ही मान्य होगा।

साम्यावस्था स्थिरांक एवं इसके मात्रक

जब रासायनिक समीकरण को किसी घटक से गुणा करते हैं या भाग देते हैं तो नए समीकरण के साथ साम्यावस्था स्थिरांक का मान बदल जाता है। साम्यावस्था स्थिरांक, K_c का मान निकालते समय सान्द्रण को mol L^{-1} में तथा K_p का मान निकालते समय आंशिक दाब को Pa, kPa, bar अथवा atm में व्यक्त किया जाता है। इस प्रकार साम्यावस्था स्थिरांक का मात्रक सांद्रण या दाब के मात्रक पर आधारित है, यदि साम्यावस्था व्यंजक के अंश में घातकों का योग हर में घातकों के योग के बराबर हो तो समस्त मात्रक निरस्त हो जाती हैं तथा स्थिरांक के मान का कोई मात्रक नहीं होता। इस प्रकार अभिक्रिया $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ में K_c तथा K_p में कोई मात्रक नहीं होता। $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ में K_c का मात्रक $(mol/L)^{-2}$ तथा K_p का मात्रक bar^{-2} है।

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ में K_c का मात्रक mol/L तथा K_p का मात्रक bar है।

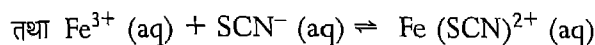
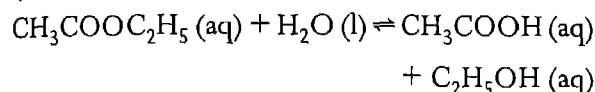
हालांकि, इन दिनों साम्यावस्था स्थिरांकों की "विमाहीन" (Dimensionless) मात्राओं में अभिकर्मकों एवं उत्पादों को प्रामाणिक अवस्था मे व्यक्त करते है। शुद्ध गैस की प्रामाणिक अवस्था एक bar होती है तथा आजकल आंशिक दाब को इसी प्रामाणिक अवस्था के सापेक्ष मापते हैं। इस प्रकार 2 bar दाब प्रामाणिक अवस्था के सापेक्ष में 2bar/1bar = 2 होता है जो विमाहीन है। ठीक इसी प्रकार एक विलेय के लिए प्रामाणिक अवस्था c_0, 1 मोलर विलयन है तथा अन्य सान्द्रताएं इसी के सापेक्ष में मापी जाती हैं साम्यावस्था स्थिरांक का सांख्यिक मान इन्हीं चुनी हुई प्रामाणिक अवस्थाओं के मान पर निर्भर करता है। इस प्रकार उपरोक्त निकायों में K_p तथा K_c दोनों विमाहीन हैं किन्तु इनके साख्यिक मान विभिन्न प्रामाणिक अवस्था के कारण भिन्न-भिन्न होते हैं। यदि किसी इमारत की ऊँचाई हम फीट में व्यक्त करें, तथा प्रामाणिक ऊँचाई यदि 10 फीट है तो 30 फीट ऊँची इमारत की ऊँचाई प्रामाणिक अवस्था के सापेक्ष

$\frac{30\text{ फीट}}{10\text{ फीट}} = 3$ होगी।

7.4 समांग साम्यावस्था

किसी समांग निकाय में सभी अभिकर्मक एवं उत्पाद एक समान प्रावस्था में होते हैं। उदाहरण के लिए, गैसीय अभिक्रिया $N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \rightleftharpoons 2NH_3\,(g)$ में अभिकर्मक तथा उत्पाद सभी समांग गैस प्रावस्था में हैं।

इसी प्रकार अभिक्रियाओं

$$CH_3COOC_2H_5\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons CH_3COOH\,(aq) + C_2H_5OH\,(aq)$$

तथा $Fe^{3+}\,(aq) + SCN^-\,(aq) \rightleftharpoons Fe\,(SCN)^{2+}\,(aq)$ में सभी अभिकर्मक तथा उत्पाद संमाग विलयन प्रावस्था में है। अब हम कुछ समांग अभिक्रियाओं के साम्यावस्था स्थिरांक के बारे में पढ़ेंगे।

7.4.1 गैसीय निकाय में साम्यावस्था स्थिरांक

हमने अभी तक अभिकर्मकों एवं उत्पादों के मोलर सान्द्रण के रूप में साम्यावस्था स्थिरांक को व्यक्त किया है तथा इसे प्रतीक K_c द्वारा दर्शाया है। गैसीय अभिक्रियाओं के लिए साम्यावस्था स्थिरांक को आंशिक दाब के रूप में प्रदर्शित किया जाना अधिक सुविधाजनक है।

आदर्श गैस - समीकरण (एकक-2) को निम्नरूप में व्यक्त करते हैं।

$$pV = nRT$$

$$\text{या } p = \frac{n}{V}RT$$

यहां दाब (p) को bar में, गैस की मात्रा को मोलों की संख्या 'n' द्वारा, आयतन 'V' को लीटर (L) में तथा ताप को केल्विन (K) में व्यक्त करने पर स्थिरांक 'R' का मान 0.0831 bar L $mol^{-1}\,K^{-1}$ होता है।

जब n/V को mol/L में व्यक्त करते हैं तो यह सांद्रण 'c' दर्शाता है। अतः

$$p = cRT$$

स्थिर ताप पर गैस का दाब उसके सान्द्रण के समानुपाती होता है, अर्थात $p \propto$ [गैस] अर्थात उक्त संबंध को p = [गैस] RT के रूप में भी लिखा जा सकता है।

साम्यावस्था में अभिक्रिया, $H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftharpoons 2HI\,(g)$ के लिए

$$K_c = \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]} \text{ or } K_p = \frac{(p_{HI})^2}{(p_{H_2})(p_{I_2})}$$

चूँकि $p_{HI} = [HI(g)]RT$

$$p_{H_2} = [H_2(g)]RT$$

तथा $p_{I_2} = [I_2(g)]RT$

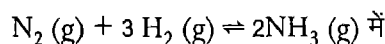
इसलिए

$$K_p = \frac{(p_{HI})^2}{(p_{H_2})(p_{I_2})} = \frac{[HI(g)]^2[RT]^2}{[H_2(g)]RT.[I_2(g)]RT}$$

$$= \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]} = K_c$$

उपरोक्त उदाहरण में, $K_p = K_c$ है अर्थात दोनों साम्यावस्था स्थिरांकों के मान बराबर हैं। किंतु यह हमेशा सत्य नहीं होता है।

उदाहरण के लिए अभिक्रिया,

$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \rightleftharpoons 2NH_3\,(g)$ में

$$K_p = \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{N_2})(p_{H_2})^3} = \frac{[NH_3(g)]^2(RT)^2}{[N_2(g)]RT.[H_2(g)]^3(RT)^3}$$

$$= \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}(RT)^{-2} = K_c(RT)^{-2} \text{ or } K_p = K_c(RT)^{-2}$$

अर्थात $K_p = K_c\,(RT)^{-2}$ होगा।

इसी प्रकार एक समांगी गैसीय अभिक्रिया

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, के लिए हम लिख सकते हैं

$$K_p = \frac{(p_C^c)(p_D^d)}{(p_A^a)(p_B^b)} = \frac{[C]^c[D]^d(RT)^{c+d}}{[A]^a[B]^b(RT)^{a+b}}$$

$$= \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}(RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$= \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}(RT)^{\Delta n} = K_c(RT)^{\Delta n}$$

$$\text{या } K_p = K_C(RT)^{\Delta n}$$

जहां Δn = (संतुलित रासायनिक समीकरण में उत्पादों के मोलों की संख्या) – (अभिकर्मकों के मोलों की संख्या) (यह आवश्यक है कि K_p की गणना करते समय दाब का मान bar में रखना चाहिए क्योंकि दाब की प्रामाणिक अवस्था 1 bar है)

सारणी 7.5 में कुछ चयनित अभिक्रियाओं के लिए K_p के मान दिए गए हैं।

सारणी 7.5 कुछ चयनित अभिक्रियाओं के लिए साम्यावस्था स्थिरांक, K_p के मान

$N_2(g) + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3(g)$	298	6.8×10^5
	400	41
	500	3.6×10^{-2}
$2SO_2(g) + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3(g)$	298	4.0×10^{24}
	500	8.5×10^{10}
	700	3.0×10^4
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$	298	0.98
	400	47.9
	500	1700

उपरोक्त सारणी से स्पष्ट है कि साम्यावस्था स्थिरांक का मान ताप के साथ काफी हद तक बदलता है।

उदाहरण 7.3

$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$ अभिक्रिया के लिए 1069 K पर साम्यावस्था स्थिरांक, K_c का मान 3.75×10^{-6} है इस ताप पर इस अभिक्रिया के लिए K_p की गणना कीजिए।

हल:

अभिक्रिया के लिए, $\Delta n = (2+1) - 2 = 1$

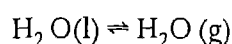
$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

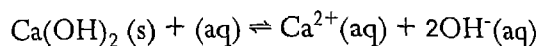
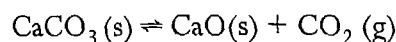
$= (3.75 \times 10^{-6})\ (0.0831 \times 1069)$

$= 3.33 \times 10^{-2}$

7.5 विषमांग साम्यावस्था

एक से अधिक प्रावस्था वाले निकाय में स्थापित साम्यावस्था को विषमांग साम्यावस्था कहा जाता है। उदाहरण के लिए एक बन्द वाहिका में जल-वाष्प एवं जल-द्रव के बीच स्थापित साम्यावस्था विषमांग साम्यावस्था का उदाहरण है।

$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$

इस उदाहरण में एक गैस प्रावस्था तथा एक द्रव प्रावस्था है इसी तरह ठोस एवं इसके संतृप्त विलयन के बीच स्थापित साम्यावस्था भी विषमांग साम्यावस्था है जैसे

$Ca(OH)_2(s) + (aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$

विषमांग साम्यावस्थाओं में अधिकतर शुद्ध ठोस या शुद्ध द्रव भाग लेते हैं। ऐसी विषमांग साम्यावस्था, (जिसमें शुद्ध ठोस या शुद्ध द्रव हो) **का साम्यावस्था व्यंजक सरल बनाया जा सकता है क्योंकि शुद्ध ठोस एवं शुद्ध द्रव का मोलर सांद्रण उनकी मात्रा पर निर्भर न होकर स्थिर होता है।** दूसरे शब्दों में, साम्यावस्था पर एक पदार्थ 'X' की मात्रा कुछ भी हो, [X (s)] एवं [X (l)] के मान स्थिर होते हैं। इसके विपरीत यदि 'X' की मात्रा किसी निश्चित आयतन में बदलती है तो [X (g)] तथा [X (aq)] के मान भी बदलते हैं। आइए, एक रोचक एवं महत्वपूर्ण विषमांग रासायनिक साम्यावस्था कैल्शियम कार्बोनेट के ऊष्मीय विघटन पर विचार करें।

$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

उपरोक्त समीकरण के आधार पर हम लिख सकते हैं कि

$$K'_c = \frac{[CaO(s)][CO_2(g)]}{[CaCO_3(s)]}$$

चूंकि $[CaCO_3]$ एवं $[CaO(s)]$ दोनों स्थिर हैं इसलिए उपरोक्त अभिक्रिया के लिए सरलीकृत साम्यावस्था स्थिरांक

$Kc = [CO_2(g)]$

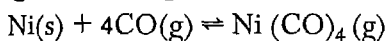
या $Kp = p_{CO_2}$ होगा।

इससे स्पष्ट होता है कि एक निश्चित ताप पर $CO_2(g)$ का एक निश्चित सांद्रण या दाब $CaO(s)$ तथा $CaCO_3(s)$ के साथ साम्यावस्था में रहता है। प्रयोग द्वारा यह पता चलता है कि 1073K पर $CaCO_3(s)$ एवं $CaO(s)$ के साथ साम्यावस्था में उपस्थित CO_2 दाब 2.5×10^4Pa है। इसलिए उपरोक्त अभिक्रिया के लिए 1073K पर साम्यावस्था स्थिरांक का मान निम्नलिखित होगा।

$$K_p = p_{CO_2} = \frac{2.5 \times 10^4\, Pa}{p^0} = \frac{2.5 \times 10^4\, Pa}{10^5\, Pa} = 0.25$$

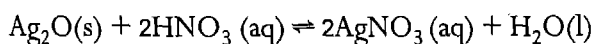
> किसी पदार्थ की मोलर सांद्रता उसके मोलों की संख्या में आयतन का भाग देकर ज्ञात की जाती है। पदार्थ के द्रव्यमान को आयतन से भाग देने पर प्राप्त मान (अर्थात उसका घनत्व) मोलर सांद्रता के समानुमाती होता है। चूंकि घनत्व एक मात्रास्वतंत्र (Intensive) गुणधर्म है इसलिए शुद्ध ठोस या शुद्ध द्रव का मोलर सांद्रण हमेशा स्थिर होता है चाहे निकाय में पदार्थ की मात्रा, निश्चित ताप पर कितनी भी कम क्यों न हो।
>
> गणितीय रूप में मोलर सांद्रण $\propto \frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{आयतन}} =$ घनत्व

इसी प्रकार, निकैल कार्बन मोनो आक्साइड एवं निकैल कार्बोनिल के बीच स्थापित विषमांग साम्यावस्था (निकैल के शुद्धीकरण में प्रयुक्त)

$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni\,(CO)_4\,(g)$

में साम्यावस्था स्थिरांक का मान निम्नरूप में लिखा जाता है।

$$K_c = \frac{[Ni(CO)_4]}{[CO]^4}$$

यह ध्यान रहे कि साम्यावस्था स्थापित होने के लिए शुद्ध पदार्थों की उपस्थिति आवश्यक है (भले ही उनकी मात्रा थोड़ी हो) किंतु उनके सांद्रण या दाब साम्यावस्था स्थिरांक के व्यंजक में नही होगें। अतः सामान्य स्थिति में शुष्क द्रव एवं शुद्ध ठोस को साम्यावस्था स्थिरांक के व्यंजक में नहीं लिखा जाता है। अभिक्रिया,

$Ag_2O(s) + 2HNO_3\,(aq) \rightleftharpoons 2AgNO_3\,(aq) + H_2O(l)$

में साम्यावस्था स्थिरांक का मान निम्नरूप में लिखा जाता है।

$$K_c = \frac{[AgNO_3]^2}{[HNO_3]^2}$$

7.6 साम्यावस्था स्थिरांक के अनुप्रयोग

साम्यावस्था स्थिरांक के अनुप्रयोगों पर विचार करने के पहले हम इसके महत्वपूर्ण लक्षणों पर ध्यान दें,

1. साम्यावस्था स्थिरांक K का व्यंजक तभी उपयोगी होता है जब अभिकर्मकों एवं उत्पादों के सांद्रण साम्यवस्था पर स्थिर हो जाए एवं उसके बाद समय के साथ न बदले।
2. साम्यावस्था स्थिरांक का मान अभिकर्मकों एवं उत्पादों के प्रारंभिक सांद्रण के ऊपर निर्भर नहीं होता है। साम्यावस्था स्थिरांक का एक संतुलित समीकरण द्वारा व्यक्त रासायनिक क्रिया के लिए निश्चित ताप पर एक विशेष मान होता है जो ताप बदलने के साथ बदलता है।
3. उत्क्रम अभिक्रिया का साम्यावस्था स्थिरांक अग्रिम अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक के मान का व्युत्क्रम होता है।
4. किसी अभिक्रिया का साम्यावस्था स्थिरांक उस संगत अभिक्रिया के साम्यावस्थ स्थिरांक से संबंधित होता है जिसका समीकरण मूल अभिक्रिया के समीकरण में किसी छोटे पूर्णांक से गुणा या भाग देने पर प्राप्त होता है।

अब हम साम्यावस्था स्थिरांक के अनुप्रयोगों पर विचार करेगें तथा इसका प्रयोग निम्न बिंदुओं से संबंधित प्रश्नों के उत्तर देने में करेगे।

- इसके (साम्यावस्था स्थिरांक के) परिमाण की सहायता से अभिक्रिया की सीमा का अनुमान लगाना।
- अभिक्रिया की दिशा का पता लगाना एवं
- साम्यवस्था सान्द्रण की गणना करना।

7.6.1 अभिक्रिया की सीमा का अनुमान लगाना

साम्यावस्था स्थिरांक के परिमाण की जानकारी बहुत उपयोगी होती है। विशेषकर औद्योगिक महत्व की अभिक्रिया में साम्यावस्था स्थिरांक से ज्ञात होता है कि अभिक्रिया मिश्रण में साम्यावस्था पर उत्पादों का सांद्रण कम होगा या अधिक (यह ध्यान रखना महत्वपूर्ण है कि साम्यावस्था स्थिरांक से साम्यावस्था प्राप्त होने की अभिक्रिया दर के बारे में कुछ जानकारी प्राप्त नही होती है)। K_c अथवा K_p के व्यंजक में उत्पादों के सान्द्रणों का गुणनफल अंश में तथा अभिकर्मकों के सान्द्रणों का गुणनफल हर में लिखा जाता है। साम्यावस्था स्थिरांक का उच्च अथवा निम्न मान साम्यावस्था पर अभिक्रिया मिश्रण में उत्पादों की क्रमशः अधिक अथवा कम मात्रा को प्रदर्शित करता है।

$H_2\,(g) + Br_2\,(g) \rightleftharpoons 2HBr\,(g)$ अभिक्रिया के लिए

$$K_p = \frac{(p_{HBr})^2}{(p_{H_2})(p_{Br_2})} = 5.4 \times 10^{18}$$

उपरोक्त अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक, K_p का बहुत अधिक मान यह दर्शाता है कि साम्यावस्था पर HBr की मात्रा बहुत अधिक है तथा अभिक्रिया करीब-करीब पूर्ण हो गई है।

इसी प्रकार, 300 K पर, $H_2 (g) + Cl_2 (g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$ अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक का मान बहुत अधिक होता है तथा अभिक्रिया लगभग पूर्ण हो जाती है।

$$K_c = \frac{[HCl]^2}{[H_2][Cl_2]} = 4.0 \times 10^{31}$$

इस प्रकार K_c या K_p का अधिक मान (10^3 से अधिक) अधिक उत्पाद की प्राप्ति का सूचक है। K का मध्यवर्ती मान (करीब 10^{-3} से 10^3 तक) अभिकर्मकों एवं उत्पादों के सान्द्रण की तुलनात्मक मात्रा का सूचक है। साम्यावस्था *स्थिरांक का कम मान (10^{-3} से कम) अभिक्रिया के अभिकर्मकों* की ओर अधिक अग्रसरित होने का संकेत है।

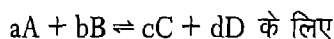
298K पर अभिक्रिया, $N_2 (g) + O_2 (g) \rightleftharpoons 2NO (g)$ के लिए

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = 4.8 \times 10^{-31}$$

K_c के इस बहुत कम मान से संकेत मिलता है कि साम्यवस्था पर अभिक्रिया मिश्रण में अभिकारक N_2 एवं O_2 ही मुख्य अवयव होगें।

7.6.2 अभिक्रिया की दिशा का बोध

साम्यावस्था स्थिरांक का उपयोग अभिकर्मकों एवं उत्पादों के किसी अभिक्रिया मिश्रण में अभिक्रिया की दिशा का पता लगाने में भी किया जाता है। इसके लिए हम अभिक्रिया भगफल (reaction quotient) 'Q' की गणना करते हैं। साम्यावस्था स्थिरांक की ही तरह अभिक्रिया भागफल को भी अभिक्रिया की किसी भी स्थिति के लिए परिभाषित (मोलर सान्द्रण से Q_c तथा आंशिक दाब से, Q_p) किया जा सकता है। किसी सामान्य अभिक्रिया

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ के लिए

$$Q_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

यदि $Q_c > K_c$, अभिक्रिया अभिकर्मको की ओर अग्रसित होगी,

यदि $Q_c < K_c$, अभिक्रिया उत्पादों की ओर अग्रसित होगी,

यदि $Q_c = K_c$, अभिक्रिया मिश्रण साम्यावस्थ में है।

$H_2 (g) + I_2 (g) \rightleftharpoons 2HI (g)$ अभिक्रिया में यदि H_2, I_2 एवं HI के 783 K पर मोलर सान्द्रण क्रमशः 0.1 mol/L, 0.2 mol/L एवं 0.4 mol/L हों तो अभिक्रिया की इस स्थिति में अभिक्रिया भागफल (Q_c) का मान

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.4)^2}{(0.1)(0.2)} = 8$$

इस अभिक्रिया के लिए 783 *K* पर K_c का मान 46 होता है। इस प्रकार हम देखते है कि $Q_c < K_c$ इसलिए अभिक्रिया दाहिने ओर अग्रसर होगी अर्थात $H_2 (g)$ एवं $I_2 (g)$ क्रिया कर और अधिक HI (g) बनाएंगे तथा उनके सान्द्रण तब तक घटेंगे जब तक $Q_c = K_c$ न हो जाए।

उदाहरण 7.4

500 K पर H_2, N_2 एवं NH_3 का एक मिश्रण बनाया गया जिसमें इनके मोलर सान्द्रण क्रमशः 3.0×10^{-3} mol/L, 1.0×10^{-3} mol/L एवं 2.0×10^{-3} mol/L है। इस ताप पर अभिक्रिया $N_2 (g) + 3H_2 (g) \rightleftharpoons 2NH_3 (g)$ के लिए K_c का मान 61 है। अनुमान लगाइए कि इस स्थिति में NH_3 का सान्द्रण बढ़ेगा या घटेगा।

हल

इस अभिक्रिया के लिए अभिक्रिया भागफल, Q_c इस प्रकार लिखा जाएगा

$$Q_c = \frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3} = \frac{(2.0 \times 10^{-3})^2}{(1.0 \times 10^{-3})(3.0 \times 10^{-3})^3}$$

$$= \frac{4.0 \times 10^{-6}}{27.0 \times 10^{-12}} = 0.149 \times 10^6 \cong 1.5 \times 10^5$$

चूकि $Q_c > K_c$ अतः अभिक्रिया बाएं तरफ जाएगी एवं अमोनिया का विघटन H_2 एवं N_2 में होगा।

7.6.3 साम्यावस्था-सान्द्रण की गणना

एक बार यदि किसी अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक का मान ज्ञात हो तो हम साम्यावस्था मिश्रण में किसी पदार्थ (अभिकर्मक या उत्पाद) के सान्द्रण की गणना कर सकते हैं।

उदाहरण 7.5

अभिक्रिया

$CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$ 1300 K पर एक लीटर फ्लास्क में साम्यावस्था में है। गैसीय साम्यावस्था मिश्रण में 0.30 मोल CO, 0.10 मोल H_2 एवं 0.020 मोल H_2O हैं तथा CH_4 की मात्रा अज्ञात है। मिश्रण में CH_4 का सान्द्रण ज्ञात कीजिए। इस अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक, K_c का मान दिए गए ताप पर 3.90 है।

हल

$CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$ अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक

$$K_c = \frac{[CH_4][H_2O]}{[CO][H_2]^3}$$

ज्ञात सान्द्रताओं एवं K_c का मान रखने पर

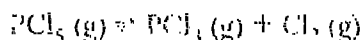
$$3.90 = \frac{[CH_4](0.020)}{(0.30)(0.10)^3}$$

या $$\frac{[CH_4]}{C_O} = \frac{(3.90)(0.30)(0.10)^3}{(0.020)} = 0.059$$

(जहां C_o = 1M मोलर सांद्रण ही प्रामाणिक अवस्था है)

इसलिए $[CH_4]$ = 0.059M

उदाहरण 7.6

फास्फोरस पेंटाक्लोराइड का निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार विघटन होता है।

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

एक 500 mL की बंद अभिक्रिया पात्र में 1.50 mol PCl_5 रखा गया तथा 523 K पर इसे विघटित कर साम्यावस्था पर उत्पाद PCl_3 तथा Cl_2 प्राप्त किए गए। साम्यावस्था स्थिरांक K_c का मान 1.80 है। साम्यावस्था पर मिश्रण का संघटन बताइए।

हल

$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ अभिक्रिया के लिए

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$$

PCl_5 का प्रारंभिक मोलर सान्द्रण

$$= \frac{1.50 \text{ mol}}{0.500L} = 3.00 \text{ mol L}^{-1}$$

माना कि PCl_5 के मोलर सान्द्रण में परिवर्तन x mol L^{-1} है तो

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
प्रारम्भिक मोल सान्द्रण	3.00	0	0
मोलर सान्द्रण में परिवर्तन	$-x$	$+x$	$+x$
साम्यावस्था मोलर सान्द्रण	$(3.00-x)$	x	x

अब साम्यावस्था स्थिरांक के व्यंजक में साम्यावस्था सान्द्रणों का मान रखने पर

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{x \times x}{(3.00 - x)}$$

या $x^2 + 1.80x - 5.40 = 0$

$$\text{इसलिए, } x = \frac{-1.80 \pm \sqrt{(1.80)^2 - 4(1)(-5.40)}}{2}$$

$= 1.59$ mol L^{-1} तथा -3.39 mol L^{-1}

चूकि सान्द्रण धनात्मक होता है, इसलिए 1.59 mol L^{-1} सही उत्तर है। इसलिए $[PCl_5] = (3.00 - 1.59)$ mol L^{-1} = 1.41 mol L^{-1} और

$[PCl_3]$ = 1.59 mol L^{-1}

$[Cl_2]$ = 1.59 mol L^{-1}

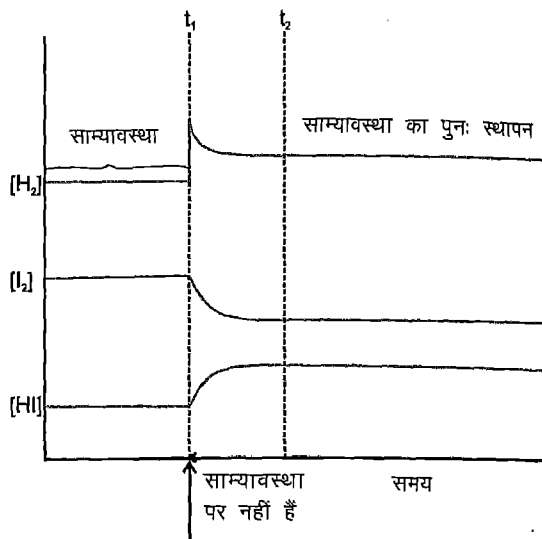
7.7 साम्यावस्था को प्रभावित करने वाले कारक

हम K_c को साम्यावस्था स्थिरांक इसलिए कहते हैं क्योंकि स्थिर ताप पर इसका मान हमेशा स्थिर रहता है भले ही निकाय में अभिकर्मकों एवं उत्पादों की मात्रा कुछ भी हो। दूसरे शब्दों में K_c प्रारम्भिक सान्द्रणों पर निर्भर नहीं करता है। परन्तु यदि साम्यावस्था वाले किसी निकाय में अभिकर्मकों या उत्पादों में से किसी एक के सान्द्रण में परिवर्तन किया जाए तो निकाय में साम्यावस्था नहीं रह पाती है तथा नेट अभिक्रिया पुनः तब तक होती रहती है जब तक की निकाय में फिर से साम्यावस्था स्थापित न हो जाए। हम प्रावस्था साम्यावस्था पर ताप का प्रभाव एवं ठोसों की विलेयता के बारे में पहले ही पढ़ चुके हैं। हम यह भी

देख चुके हैं कि ताप के परिवर्तन से विलेयता में परिवर्तन किस प्रकार होता हैं। यह भी बताया जा चुका है कि किसी ताप पर यदि अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक का मान ज्ञात हो तो किसी प्रारम्भिक सान्द्रण से उस अभिक्रिया के अभिकर्मकों एवं उत्पादों के साम्यावस्था में सान्द्रण की गणना की जा सकती है। यहां तक कि हमें यदि साम्यावस्था स्थिरांक ताप के साथ कैसे बदलता है, न भी ज्ञात हो तो हम नीचे दिए गए ला-शातेलिए सिद्धांत की मदद से परिस्थितियों के परिवर्तन से साम्यावस्था पर पड़ने वाले प्रभाव के बारे में गुणात्मक निष्कर्ष प्राप्त कर सकते हैं। इस सिद्धांत के अनुसार, **किसी निकाय की साम्यवस्था परिस्थितियों को निर्धारित करने वाले कारकों (सान्द्रण, दाब एवं ताप) में से किसी में भी परिवर्तन होने पर साम्यावस्था उस दिशा में अग्रसर होती है जिससे निकाय पर पड़ा हुआ प्रभाव कम हो अथवा निष्प्रभावी हो जाए।** यह सभी भौतिक एवं रासायनिक साम्यावस्थाओं में लागू होता है। निम्नलिखित उपखंड़ों में हम साम्यावस्था पर सान्द्रण, दाब, ताप एवं उत्प्रेरक के प्रभाव पर विचार करेंगे।

7.7.1 सान्द्रण परिवर्तन का प्रभाव

जब किसी अभिक्रिया के अभिकर्मकों या उत्पादों में से किसी का भी सान्द्रण साम्यावस्था पर बदल दिया जाता है तो साम्यावस्था मिश्रण के संगटन में इस प्रकार परिवर्तन होता है कि सान्द्रण परिवर्तन के कारण पड़ने वाला प्रभाव कम अथवा निष्प्रभावी हो जाय।

आइए, $H_2 (g) + I_2 (g) \rightleftharpoons 2HI (g)$ अभिक्रिया पर विचार करें। यदि साम्यवस्था पर अभिक्रिया मिश्रण में बाहर से H_2 गैस डाली जाय तो H_2 का सान्द्रण बढ़ जाता है और तब उसका नया सांद्रण अभिक्रिया का साम्यावस्था सांद्रण नहीं रह जाता है। ला-शातेलिए के सिद्धांत के अनुसार, एक नई साम्यावस्था स्थापित होगी जिससे H_2 का नया सांद्रण H_2 के डालने के बाद से तो कम होगा किन्तु मूल साम्यावस्था मिश्रण में H_2 के सान्द्रण से अधिक होगा। सांद्रण में दिए गए परिवर्तन की साम्यावस्था में समायोजन (adjustment) से पूरी तरह क्षति पूर्ति नहीं होती है। यहां साम्यावस्था उस दिशा में अग्रसर होती है जिधर H_2 का उपयोग हो सके यह तभी संभव है जब और अधिक H_2 एवं I_2 पुनः अभिक्रिया करके HI बनावें जिससे साम्यावस्था दाहिने तरफ (अग्रदिशा में) जा सकें (चित्र 7.7)

चित्र 7.7 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI\ (g)$ अभिक्रिया में साम्यावस्था पर H_2 के डालने पर अभिकारकों एवं उत्पादों के सान्द्रण में परिवर्तन

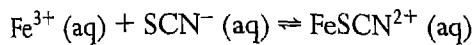
हम निम्न अभिक्रिया भागफल के आधार पर भी इसी निष्कर्ष पर पहुंच सकते हैं।

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

यदि साम्यावस्था पर H_2 डाला जाता है तो $[H_2]$ बढ़ता है और Q_c का मान K_c से कम हो जाता है। इसलिए अभिक्रिया दाहिनी (अग्र) दिशा की ओर अग्रसर होती है अर्थात $[H_2]$ तथा $[I_2]$ घटता है तथा [HI] बढ़ता है जब तक कि $Q_c = K_c$ न हो जाय अर्थात नई साम्यावस्था स्थापित न हो जाए। औद्योगिक प्रक्रमों में उत्पाद को अलग करना अधिकतर बहुत महत्वपूर्ण होता है। जब साम्यावस्था पर किसी उत्पाद को अलग कर दिया जाता है तो अभिक्रिया, जो पूर्ण हुए बिना साम्यावस्था पर पहुंच गई है पुनः अग्रिम दिशा में चलने लगती है। जब उत्पादों में से कोई गैस हो या वाष्पीकृत होने वाला पदार्थ हो तो उत्पाद का अलग करना आसान होता है। अमोनिया के औद्योगिक निर्माण में अमोनिया का द्रवीकरण कर उसे अलग कर लिया जाता है जिससे अभिक्रिया अग्रिम दिशा में होती रहती है। इसी प्रकार $CaCO_3$ से CaO के औद्योगिक निर्माण में जो भवन उद्योग की एक महत्वपूर्ण सामग्री है, भट्टी से CO_2 को लगातार हटाकर अभिक्रिया पूर्ण

कराई जाती है। यह याद रखना चाहिए कि उत्पाद के लगातार हटाते रहने से Q_c का मान K_c से हमेशा कम बना रहता है जिससे अभिक्रिया अग्रिम दिशा में होती रहती है।

इसे निम्नलिखित सर्वविदित अभिक्रिया द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons FeSCN^{2+}(aq)$$

पीला रंगहीन गाढ़ा लाल

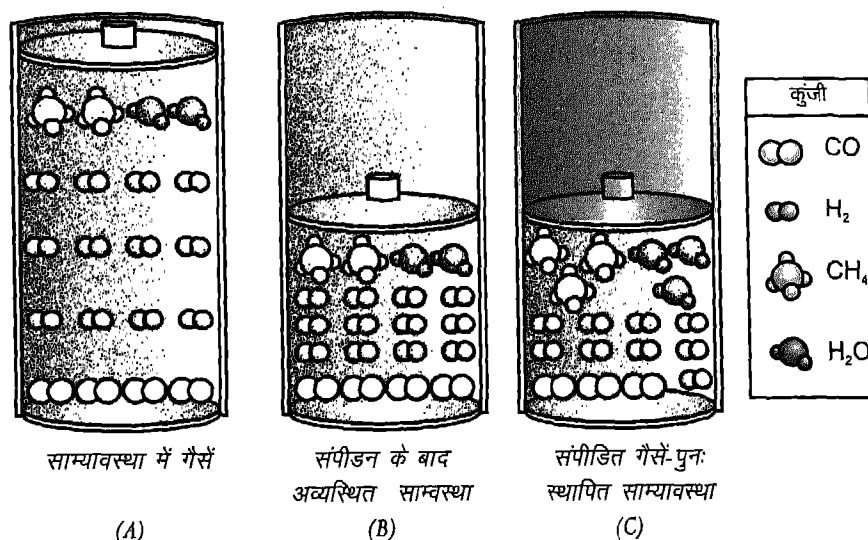
$$K_c = \frac{[FeSCN^{2+}(aq)]}{[Fe^{3+}(aq)][SCN^-(aq)]}$$

एक प्रयोग – छात्र क्रियाकलाप

आइए (i) 100 mL, 0.002 mol L^{-1} का पोटैशियम थायोसाइनेट विलयन एवं (ii) 150 mL आयरन (III) नाइट्रेट का 0.20 mol L^{-1} का विलयन बनाएं एवं इनका रंग नोट करें। एक परख नली में आयरन (III) नाइट्रेट विलयन का 10 mL लेकर उसमें पोटैशियम थायोसाइनेट विलयन की दो बूंद डालें। परखनली को हिलाने पर विलयन का रंग लाल हो जाता है जो $FeSCN^{2+}$ बनने के कारण होता है। साम्यावस्था स्थापित होने पर रंग की तीव्रता स्थिर हो जाती है। अब पोटैशियम थायोसाइनेट विलयन की दो बूंद और डाले और रंग में परिवर्तन को देखे। पोटैशियम थायोसाइनेट डालने पर SCN^- का सान्द्रण बढ़ जाता है और इसलिए साम्यावस्था अग्रदिशा में (दाहिने तरफ) बढ़ जाती है तथा विलयन के रंग की तीव्रता बढ़ जाती है।

7.7.2 दाब परिवर्तन का प्रभाव

किसी गैसीय अभिक्रिया में आयतन परिवर्तन द्वारा दाब बदलने से उत्पाद की मात्रा प्रभावित होती है यह तभी होता है जब अभिक्रिया को दर्शाने वाले रासायनिक समीकरण में गैसीय अभिकर्मक के मोलों की संख्या तथा गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या में भिन्नता होती है। मेथैनन (methanation) अभिक्रिया में –

$CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$ के अभिकर्मकों $(CO + 3H_2)$ के 4 मोल से उत्पादों $(CH_4 + H_2O)$ के दो मोल बनते हैं। उपरोक्त साम्यावस्था मिश्रण को एक निश्चित ताप पर पिस्टन लगे एक सिलिन्डर में रखकर दाब दो गुना कर उसके मूल आयतन को आधा कर दिया गया। (चित्र 7.8) (pV = स्थिरांक के अनुसार) इस प्रकार अभिकर्मकों एवं उत्पादों का आंशिक दाब एवं इसके फलस्वरूप उनका

चित्र 7.8 मेथैनन अभिक्रिया में साम्यावस्था पर दाब का प्रभाव। अणुओं की विभिन्न आकृति द्वारा साम्यावस्था मिश्रण का लगभग संगठन प्रदर्शित किया गया है। गैस के अणुओं की वास्तविक व्यवस्था अनियमित होती है (A) CO, H_2, CH_4 एवं H_2O अणुओं का मूल साम्यावस्था मिश्रण (B) गैसों को संपीड़ित कर उनका आयतन उनके प्रारम्भिक आयतन का आधा कर दिया है जिसके फलस्वरूप उनका आंशिक दाब बढ़ जाता है एवं मिश्रण की साम्यावस्था नष्ट हो जाती है। (C) जब अभिक्रिया अग्रिम दिशा में होती है $CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$ तो साम्यावस्था पुनः स्थापित हो जाती है। इस प्रकार अणुओं की संख्या में कमी हो जाने के कारण बढ़ा हुआ दाब घट जाता है।

सान्द्रण बदल गया है तथा अब मिश्रण साम्यावस्था में नहीं रह गया है। ला-शातेलिए सिद्धान्त को लागू करके अभिक्रिया जिस दिशा में जाकर साम्यावस्था पुनः स्थापित करती है, उनका पता लगाया जा सकता है। चूकि दाब दुगुना हो गया है अतः साम्यावस्था अग्रिम दिशा (जिसमें मोलों की संख्या एवं दाब कम होता है) में अग्रसर होती है। हम जानते हैं कि दाब, गैस के मोलों की संख्या के समानुपाती होता है। इसे अभिक्रिया भागफल, Q_c द्वारा समझा जा सकता है। मैथैनन अभिक्रिया में $[CO]$, $[H_2]$, $[CH_4]$ एवं $[H_2O]$ साम्यावस्था के सांद्रण को प्रदर्शित करते हैं। जब अभिक्रिया मिश्रण का आयतन आधा कर दिया जाता है तो उनके आंशिक दाब एवं सान्द्रण दुगुने हो जाते है। अब हम अभिक्रिया भागफल का मान साम्यावस्था सांद्रण का दुगुना मान रखकर प्राप्त कर सकते हैं।

$$Q_c = \frac{(2[CH_4])(2[H_2O])}{(2[CO])(2[H_2])^3} = \frac{4}{16}\frac{[CH_4][H_2O]}{[CO][H_2]} = \frac{K_c}{4}$$

चूंकि $Q_c < K_c$ है अतः अभिक्रिया अग्रिम दिशा में अग्रसर होती है अभिक्रिया की दिशा ज्ञात करते समय जब अभिक्रिया मिश्रण का दाब बढ़ाया जाता है तो ठोस एवं द्रव अभिकर्मक या उत्पाद के सांद्रण को व्यंजक में छोड़ देते हैं क्योंकि इनके ऊपर दाब परिवर्तन का कोई विशेष प्रभाव नहीं पड़ता है। $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$ अभिक्रिया में जब दाब बढ़ाया जाता है तो अभिक्रिया विपरीत (या उत्क्रम) दिशा में होती है क्योंकि अग्रिम दिशा में मोलों की संख्या बढ़ जाती है।

7.7.3 ताप परिवर्तन का प्रभाव

ताप अभिक्रिया को दो तरह से प्रभावित करता है (i) यह अभिक्रिया दर बढ़ाता है जिससे साम्यावस्था शीघ्रता से स्थापित होती है (ii) यह साम्यावस्था स्थिरांक, K को प्रभावित करता है।

उष्माक्षेपी मेथैनन अभिक्रिया

$$CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g),$$
$$\Delta_r H^\ominus = -206.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

के लिए भिन्न-भिन्न ताप पर साम्यावस्था स्थिरांक के मान (सारणी 7.6) में दिए गए है। K_c या K_p पर ताप का प्रभाव ताप के साथ ΔH के परिवर्तन पर निर्भर करता है। ताप की वृद्धि साम्यावस्था को हमेशा उष्माशोषी दिशा में एवं ताप में कमी साम्यावस्था को उष्माक्षेपी दिशा की ओर ले जाती है।

सारणी 7.6 विभिन्न ताप पर मेथैनन अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक

T/K	K_c
298	4.9×10^{27}
800	1.38×10^{5}
1000	2.54×10^{2}
1200	3.92

निम्नलिखित समीकरण के अनुसार अमोनिया का निर्माण उष्माक्षेपी अभिक्रिया है।

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g),\ \Delta H = -92.38 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ला-शातेलिए के सिद्धांत के अनुसार, ताप वृद्धि उपरोक्त अभिक्रिया को बाएं (विपरित) दिशा की ओर ले जाती है जो अमोनिया के साम्यावस्था सान्द्रण को कम करती है। दूसरे शब्दों में निम्न ताप अमोनिया के अधिक उत्पादन में सहायक होगा परन्तु बहुत कम ताप रखने पर अभिक्रिया दर बहुत कम हो जाती है अतः व्यवहार में ताप बहुत कम नहीं रखा जाता है।

ताप का प्रभाव – एक प्रयोग

NO_2 गैस के N_2O_4 में बदलने की अभिक्रिया के द्वारा साम्यावस्था पर ताप का प्रभाव प्रदर्शित किया जा सकता है।

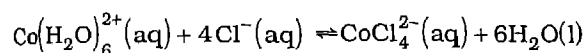
$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g);\ \Delta H^\ominus = -57.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(भूरा) (रंगहीन)

सान्द्र HNO_3 में कॉपर छीलन डालकर हम NO_2 गैस तैयार करते है तथा इसे एक निकास नली की सहायता से 5 mL वाली दो परख नलियों में इकट्ठा करते हैं। दोनों परख नलियों में गैस के रंग की तीव्रता समान होना चाहिए। अब एरल्डाइट (araldite) की सहायता से परखनली के स्टापर (stopper) को बन्द कर देते हैं। 250 ml के तीन बीकर लेकर इन पर क्रमशः 1, 2 एवं 3 अंकित करते हैं। बीकर नं. 1 को हिमकारी मिश्रण (freezing mixture) से, बीकर नं. 2 को कमरे के ताप वाले पानी से एवं बीकर नं. 3 को गर्म (363K) पानी से भर दीजिए जब दोनो परखनलियों को बीकर नं. 2 में रखा जाता है तो गैस के भूरे रंग की तीव्रता एक समान दिखाई देती है। कमरे के ताप वाले पानी में 8 या 10 मिनट तक परखनलियों को रखने के बाद निकालकर एक परखनली बीकर नं. 1 के पानी में तथा

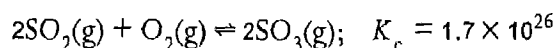
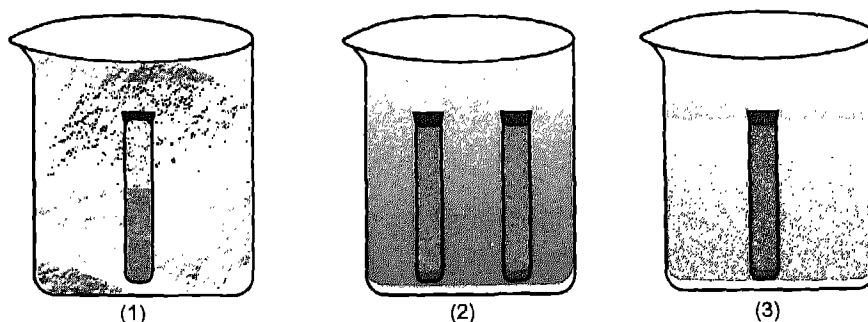
दूसरी परखनली को बीकर नं. 3 के पानी में रखिए। आप देखेंगे कि बीकर नं. 1 वाली परखनली में गैस के रंग की तीव्रता घट जाती है किन्तु बीकर नं. 3 में रखी परखनली में बढ़ जाती है। इसका कारण स्पष्ट है कि कम ताप पर N_2O_4 बनता है जो रंगहीन होता है तथा अधिक ताप पर NO_2 बनता है जो भूरे रंग का होता है।

साम्यावस्था पर ताप का प्रभाव एक दूसरी उष्माशोषी अभिक्रिया से भी समझा जा सकता है।

$$Co(H_2O)_6^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons CoCl_4^{2-}(aq) + 6H_2O(l)$$

कमरे के ताप पर साम्यावस्था मिश्रण का रंग $CoCl_4^{2-}$ के कारण नीला होता है जबकी हिमकारी मिश्रण में रखकर ठंडा करने पर मिश्रण का रंग $Co(H_2O)_6^{2+}$ के कारण गुलाबी रंग हो जाता है।

7.7.4 उत्प्रेरक का प्रभाव

साम्यावस्था स्थिरांक पर उत्प्रेरक का कोई प्रभाव नहीं होता है। यह दोनों अभिक्रियाओं (अग्रिम एवं उत्क्रम) की दर को बढ़ा कर साम्यावस्था शीघ्रता से स्थापित होने में सहायता करता है। यह भी महत्वपूर्ण तथ्य है कि उत्प्रेरक का अभिक्रिया मिश्रण के साम्यावस्था संगटन पर कोई प्रभाव नहीं होता है। सम्पर्क विधि (Contact Process) द्वारा H_2SO_4 के निर्माण में SO_2 का SO_3 में परिवर्तन औद्योगिक दृष्टि से बहुत महत्वपूर्ण है।

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g); \quad K_c = 1.7 \times 10^{26}$$

साम्यावस्था स्थिरांक के परिणाम के अनुसार अभिक्रिया को करीब-करीब पूर्ण हो जाना चाहिए किन्तु SO_2 का SO_3 में आक्सीकरण बहुत धीमी दर से होता है जिससे SO_2 को लम्बे समय तक O_2 के सम्पर्क में रखने के बाबजूद भी उत्पाद की अच्छी मात्रा प्राप्त नहीं होती है। प्लेटिनम अथवा डाइवैनेडियम पेन्टाक्साईड (V_2O_5) उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया वेग काफी बढ़ जाता है। यदि किसी अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक का मान अत्यधिक कम हो तो उसमें उत्प्रेरक बहुत कम सहायता कर पाता है।

चित्र 7.9 अभिक्रिया $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ की साम्यावस्था पर ताप का प्रभाव

सारांश

किसी बन्द निकाय में अधिकांश रासायनिक अभिक्रियाएं पूर्ण नहीं हो पाती हैं तथा उनमें साम्यावस्था स्थापित हो जाती है। किसी भौतिक अथवा रासायनिक निकाय में जब अग्रिम एवं उत्क्रम क्रियाओं की दरें समान हो जाती हैं तो कहा जाता है कि निकाय साम्यावस्था पर पहुँच गया है। स्थिर ताप पर साम्यावस्था में स्थूल गुण (macroscopic properties) (जैसे कि सान्द्रण, दाब) स्थिर हो जाते हैं तथा साम्यावस्था स्थिरांक रासायनिक साम्यावस्था की स्थिति की पहचान होती है। साम्यावस्था स्थिरांक को अभिकर्मकों एवं उत्पादों के साम्यावस्था-सान्द्रणों के रूप में व्यक्त किया जा सकता है। निश्चित ताप पर इसका मान स्थिर रहता है।

एक सामान्य अभिक्रिया $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ के लिए साम्यावस्था स्थिरांक का व्यंजक निम्नलिखित रूप में लिखा जाता है।

$$K_C = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

इस व्यंजक को रासायनिक साम्यावस्था का नियम (law of chemical equilibrium) भी कहते हैं। रासायनिक साम्यावस्था के व्यंजक में शुद्ध ठोस और द्रव को सम्मिलित नहीं किया जाता है। गैसीय अभिक्रिया में सान्द्रण को कभी-कभी आंशिक दाब तथा K_C को K_p द्वारा व्यक्त किया जाता है। K_C और K_p आपस में $K_C = K_p(RT)^{\Delta n}$ द्वारा संबधित है जहाँ Δn गैसीय उत्पादों एवं अभिकर्मकों के मोलो की संख्या का अन्तर है। जब K_C का मान बहुत अधिक होता है तो साम्यावस्था मिश्रण में अधिकतर उत्पाद होते हैं तथा K_C का मान बहुत कम होने पर साम्यावस्था मिश्रण में अधिकतर अभिकर्मक ही होते हैं।

अभिक्रिया भागफल, Q_c का व्यंजक भी साम्यावस्था स्थिरांक, K_C के व्यंजक जैसा होता है तथा साम्यावस्था पर यह K_C के बराबर होता है। अभिक्रिया मिश्रण में उपस्थित सभी प्रदार्थों के सान्द्रण को Q_c के व्यंजक में रखने पर अभिक्रिया की दिशा का पता लगाया जा सकता है। यदि K_C का मान मालूम हो तो प्रारंभिक सान्द्रणों की सहायता से अभिक्रिया मिश्रण के संगठन की गणना की जा सकती है। किसी अभिक्रिया के लिए सान्द्रण, दाब, ताप एवं उत्प्रेरक का बहुत महत्व होता है तथा इन कारकों (factors) के नियंत्रण से उत्पाद की मात्रा का नियंत्रण किया जा सकता है। अभिक्रिया मिश्रण में से उत्पाद को अलग करने से साम्यावस्था का संघटन अधिक से अधिक उत्पाद की दिशा में बदल जाता है। ला-शातेलिये का नियम इस प्रकार के परिवर्तन के प्रभाव को जानने के लिए उपयोगी है। इसके अनुसार किसी निकाय की साम्यावस्था को प्रभावित करने वाले कारकों में से किसी के भी परिवर्तन से निकाय की साम्यावस्था में इस प्रकार का परिवर्तन होता है जिससे कारक द्वारा किए गए परिवर्तन का प्रभाव कम हो जाय या समाप्त हो जाए।

अभ्यास

7.1 किसी निश्चित ताप पर एक बन्द पात्र में से एक द्रव एवं उसकी वाष्प के बीच साम्यावस्था स्थापित है। पात्र का आयतन अचानक बढ़ा दिया जाता है।

(अ) वाष्प दाब पर इस परिवर्तन का प्रारम्भिक प्रभाव क्या होगा?

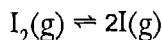
(ब) वाष्पन दर एवं संघनन दर प्रारम्भ में कैसे परिवर्तित होते हैं।

(स) जब अन्त में साम्यावस्था फिर से स्थापित हो जाती है तो क्या होता है तथा अन्तिम वाष्प दाब क्या होगा?

7.2 निम्नलिखित सारणी में 299K पर जल में आक्सीजन की विलेयता के आंकडे दिए गए है। खाली स्थानों को भरिए।

O_2 दाब/(kPa)	$[O_2(g)]_{eq}$/mol L^{-1}	$[O_2(aq)_{eq}]$ / mol L^{-1}	$\frac{[O_2(aq)]_{eq}}{[O_2(g)]_{eq}}$
106.4	-	0.012	-
-	0.080	-	0.029
333.3	0.13	-	0.029
466.1	-	0.0053	-
598.8	-	-	0.028

7.3 किसी निश्चित ताप एवं 10^5 Pa दाब पर आयोडीन वाष्प में आयतन के हिसाब से आयोडिन के 40% परमाणु हैं।

$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$

इस साम्यावस्था के लिए K_p की गणना कीजिए।

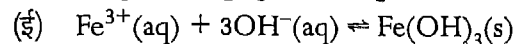
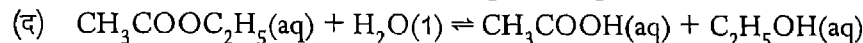
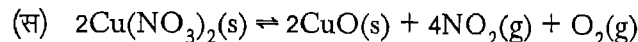
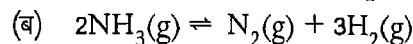
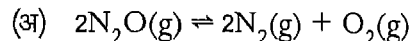
7.4 निम्नलिखित अभिक्रियाओं में किसमें संमाग एवं किसमें विषमांग साम्यावस्था है।

(अ) $2N_2O(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + O_2(g)$

(ब) $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$

(स) $2Cu(NO_3)_2(s) \rightleftharpoons 2CuO(s) + 4NO_2(g) + O_2(g)$

(द) $CH_3COOC_2H_5(aq) + H_2O(1) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + C_2H_5OH(aq)$

(ई) $Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s)$

7.5 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के साम्यावस्था स्थिरांक, K के लिए व्यंजक लिखिए।

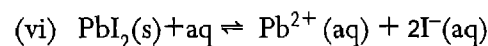
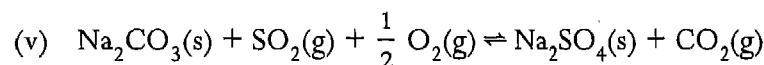
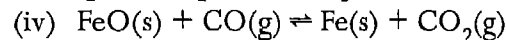
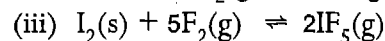
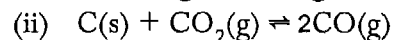
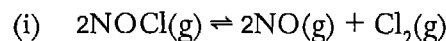
(i) $2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$

(ii) $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$

(iii) $I_2(s) + 5F_2(g) \rightleftharpoons 2IF_5(g)$

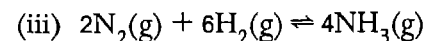
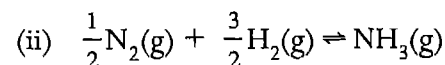
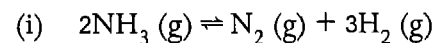
(iv) $FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$

(v) $Na_2CO_3(s) + SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons Na_2SO_4(s) + CO_2(g)$

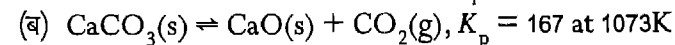
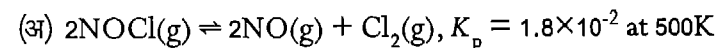
(vi) $PbI_2(s)+aq \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$

7.6 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ अभिक्रिया के लिए 400 K पर K_p का मान 41 है। उसी ताप पर निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए K_p की गणना कीजिए।

(i) $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$

(ii) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

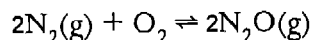
(iii) $2N_2(g) + 6H_2(g) \rightleftharpoons 4NH_3(g)$

7.7 निम्नलिखित साम्यावस्थाओं के लिए K_p से उनके लिए K_c की गणना कीजिए।

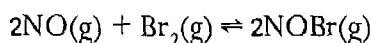
(अ) $2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$, $K_p = 1.8\times10^{-2}$ at 500K

(ब) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$, $K_p = 167$ at 1073K

7.8 साम्यावस्था स्थिरांक का व्यंजक लिखते समय शुद्ध ठोस एवं शुद्ध द्रव को व्यंजक में सम्मिलित नहीं किया जाता है। क्यों? समझाइए।

7.9 साम्यावस्था स्थिरांक के परिमाण से आप क्या गुणात्मक जानकारी प्राप्त कर सकते हैं?

7.10 नाइट्रोजन एवं आक्सीजन के बीच अभिक्रिया निम्नानुसार होती है

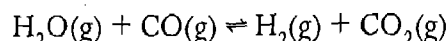
$$2N_2(g) + O_2 \rightleftharpoons 2N_2O(g)$$

10 लीटर के एक पात्र में 0.482 मोल N_2 एवं 0.933 मोल O_2 का मिश्रण उस ताप पर N_2O बनाता है जिस पर अभिक्रिया के लिए $K_c = 2.0\times10^{-37}$ है। साम्यावस्था मिश्रण का संगठन ज्ञात कीजिए।

7.11 नाइट्रिक आक्साइड ब्रोमीन से अभिक्रिया कर निम्न अभिक्रियानुसार नाइट्रोसिल ब्रोमाइड देती है।
$2NO(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2NOBr(g)$
स्थिर ताप पर 0.087 मोल NO एवं 0.0437 मोल Br_2 का मिश्रण एक बंद पात्र में लेने पर 0.0518 मोल NOBr प्राप्त होता है। साम्यावस्था पर नाइट्रिक आक्साइड एवं ब्रोमीन के सान्द्रण की गणना कीजिए।

7.12 एक गैसीय अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक व्यंजक निम्नलिखित है।

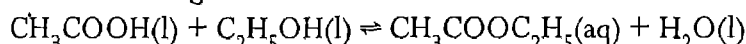
$$K_c = \frac{[NH_3]^4[O_2]^5}{[NO]^4[H_2O]^6}$$

इस व्यंजक के संगत संतुलित रासायनिक समीकरण लिखिए।

7.13 एक 10 लीटर के पात्र में एक मोल H_2O एवं एक मोल CO लेकर 725K तक गर्म किया जाता है। निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार साम्यावस्था पर 40% जल (द्रव्यमान के हिसाब से) कार्बन मोनो आक्साइड से अभिक्रिया करता है।

$$H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$$

इस अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक की गणना कीजिए।

7.14 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ अभिक्रिया के लिए 700 K पर साम्यावस्था स्थिरांक का मान 54.8 है। इस ताप पर HI (g) की साम्यावस्था सांद्रता 0.5 mol L^{-1} है। यदि 700 K पर साम्यावस्था HI (g) से प्रारम्भ कर प्राप्त की गई हो तो साम्यावस्था पर H_2 (g) एवं I_2 (g) के सान्द्रण की गणना कीजिए।

7.15 एथानॉल एवं ऐसीटिक अम्ल के बीच अभिक्रिया के फलस्वरूप प्राप्त एस्टर 'एथाइल ऐसिटेट' की साम्यावस्था निम्नानुसार है।
$CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(aq) + H_2O(l)$

(i) इस अभिक्रिया के लिए सान्द्रण अनुपात (अभिक्रिया भागफल), Q_c लिखिए। ध्यान रहे कि जल आधिक्य में नहीं है तथा इस अभिक्रिया में जल विलायक नहीं है।

(ii) 293 K पर 1.00 मोल ऐसीटिक अम्ल एवं 0.180 मोल एथेनॉल से प्रारम्भ करने पर साम्यावस्था मिश्रण में 0.171 मोल एथाइल ऐसिटेट प्राप्त होता है। साम्यावस्था स्थिरांक की गणना कीजिए।

(iii) 293 K पर 0.500 मोल एथानॉल एवं 1.000 मोल ऐसीटिक अम्ल से अभिक्रिया प्रारंभ कराने पर कुछ समय पश्चात 0.214 मोल एथाइल ऐसीटेट प्राप्त होता है। क्या इस समय साम्यावस्था स्थापित हो गई है?

7.16 473 K पर एक निर्वातित (evacuated) पात्र में शुद्ध PCl_5 का एक नमूना लिया गया है। साम्यावस्था स्थापित होने पर PCl_5 का सान्द्रण 0.5×10^{-1} mol L^{-1} पाया गया। यदि K_c का मान 8.3×10^3 है तो साम्यावस्था पर PCl_5 एवं Cl_2 सान्द्रण क्या हैं?

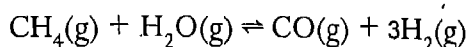
7.17 अभिक्रिया $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g); \Delta_r H^\ominus = -92.0$ kJ mol^{-1} में साम्यावस्था पर हाइड्रोजन, कार्बन मानोआक्साइड एवं मेथेनोल के सान्द्रण स्थिर हो जाते हैं।
क्या होगा यदि

(i) अभिक्रिया पात्र, जिसमें अभिकर्मक एवं उत्पाद हैं, का आयतन अचानक आधा कर दिया जाय।

(ii) हाइड्रोजन का आंशिक दाब अचानक दोगुना कर दिया जाय।

(iii) इस निकाय में कोई अक्रियाशील गैस डाल दी जाय।

7.18 निम्नलिखित ऊष्माशोषी अभिक्रिया के अनुसार प्राकृतिक गैस का जल वाष्प से आंशिक आक्सीकरण करा के हाइड्रोजन गैस प्राप्त होती है।

$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$

(अ) उपरोक्त अभिक्रिया के लिए K_P का व्यंजक लिखिए।

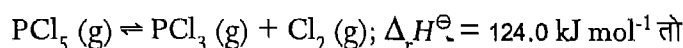
(ब) K_P का मान तथा साम्यावस्था मिश्रण का संघठन किस प्रकार प्रभावित होगा।

(i) दाब बढ़ाने से

(ii) ताप बढ़ाने से

(iii) उत्प्रेरक के प्रयोग से

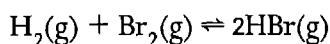
7.19 473 K पर फास्फोरस पेन्टा क्लोराइड (PCl_5) के विघटन के लिए साम्यावस्था स्थिरांक, K_C का मान 8.3×10^{-3} है। यदि विघटन को निम्न प्रकार से व्यक्त किया जाए।

$PCl_5 (g) \rightleftharpoons PCl_3 (g) + Cl_2 (g); \Delta_r H^\ominus = 124.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ तो

(अ) इस अभिक्रिया के लिए K_C का व्यंजक लिखिए।

(ब) इसी ताप पर उत्क्रम (reverse) अभिक्रिया के लिए K_c का मान क्या है।

(स) K_c पर क्या प्रभाव पड़ेगा यदि (i) PCl_5 का सांद्रण बढ़ा दिया जाय (ii) दाब बढ़ा दिया जाय (iii) ताप बढ़ा दिया जाय।

7.20 निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए 1024 K पर साम्यावस्था स्थिरांक का मान 1.6×10^5 है।

$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$

यदि 1024 K पर बन्द पात्र में 10.0 bar दाब के बराबर HBr डाली जाय तो सभी गैसों के साम्यावस्था दाब की गणना कीजिए।

7.21 निम्नलिखित में से कौन सी अभिक्रिया दाब के बढ़ाने से प्रभावित होगी? यह भी बताइए कि यह परिवर्तन अभिक्रिया को दाहिने दिशा में ले जाएगा या बाएं?

(i) $CH_4(g) + 2S_2(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 2H_2S(g)$

(ii) $CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$

(iii) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$

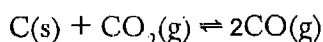
(iv) $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g)$

7.22 1173 K ताप पर $CH_4(g) + 2H_2S(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4H_2(g)$ अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक, K_c का परिमाण 3.6 है। नीचे दिए गए प्रत्येक संघटनों के लिए बताइए कि क्या अभिक्रिया मिश्रण साम्यावस्था में है? यदि नहीं तो अभिक्रिया किस दिशा में होगी?

(i) $[CH_4] = 1.07M$, $[H_2S] = 1.20M$, $[CS_2] = 0.90M$, $[H_2] = 1.78M$

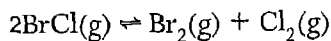
(ii) $[CH_4] = 1.45M$, $[H_2S] = 1.29M$, $[CS_2] = 1.25M$, $[H_2] = 1.75M$

7.23 1127 K एवं 1 atm दाब पर CO एवं CO_2 का गैसीय मिश्रण ठोस कार्बन के साथ साम्यावस्था में है जिसमें द्रव्यमान के हिसाब से 90.55% CO है।

$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$

इस ताप पर अभिक्रिया के लिए K_C की गणना कीजिए।

7.24 500 K पर $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक, K_c का मान 0.061 है। किसी निश्चित समय पर विश्लेषण द्वारा पता चलता है कि अभिक्रिया मिश्रण में 3.00 $molL^{-1}$ N_2, 2.00 $molL^{-1}$ H_2 एवं 0.500 $molL^{-1}$ NH_3 है। क्या अभिक्रिया साम्यावस्था पर है? यदि नहीं, तो अभिक्रिया साम्यावस्था स्थापित करने के लिए किस दिशा में जाएगी।

7.25 ब्रोमीन मोनो क्लोराइड (BrCl) का विघटन ब्रोमीन एवं क्लोरीन में होता है जिसकी साम्यावस्था निम्नानुसार है

$2BrCl(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + Cl_2(g)$

इसके लिए 500 K पर साम्यावस्था स्थिरांक, K_c का मान 32 है। यदि प्रारम्भ में शुद्ध BrCl का सान्द्रण 3.30×10^{-3} mol L^{-1} है तो साम्यावस्था में मिश्रण में इसका मोलर सान्द्रण क्या होगा?

साम्यावस्था – II
विलयनों में आयनिक साम्यावस्था

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप

- आरहीनियस, ब्रौंस्टेड लौरी तथा लूइस की धारणाओं के अनुसार अम्लों तथा क्षारकों की परिभाषा दे सकेंगे।
- प्रबल एवं दुर्बल अम्लों एवं क्षारकों एवं उनके आयनन साम्यावस्था को आयनन स्थिरांक (K_a) तथा (K_b) के रूप में प्रदर्शित कर सकेंगे।
- आयनन की मात्रा किस प्रकार विद्युत अपघट्य की सांद्रता तथा सम आयन की सांद्रता पर निर्भर करती है, यह समझा सकेंगे।
- हाइड्रोजन आयन की सांद्रता व्यक्त करने के लिए pH स्केल का वर्णन एवं अन्य राशियों तथा मात्राओं के लिए इसका विस्तार कर सकेंगे।
- जल के आयनन तथा अम्ल एवं क्षारक के रूप में इसकी द्वैत भूमिका (dual role) का समझा सकेंगे।
- जल का आयनिक गुणनफल (Kw) एवं pKw का वर्णन कर सकेंगे।
- दुर्बल अम्ल प्रबल क्षारक, प्रबल अम्ल-दुर्बल क्षारक तथा दुर्बल अम्ल दुर्बल क्षारक के लवणों के जल अपघटन की विवेचना कर सकेंगे।
- सूचकों (indicators) की सहायता से अम्लों एवं क्षारकों के मध्य अनुमापन सम्बंधी सिद्धांत को समझा सकेंगे।
- बफर (Buffer) विलयनों का वर्णन कर सकेंगे तथा उनके बनाने की विधि एवं महत्व को समझा सकेंगे।
- अल्पविलेय लवणों के विलेयता साम्यावस्था को न्यायोचित ठहरा सकेंगे तथा विलेयता गुणनफल की गणना कर सकेंगे।

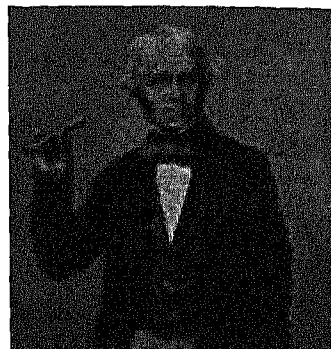
विलयनों में आयनिक साम्यावस्था

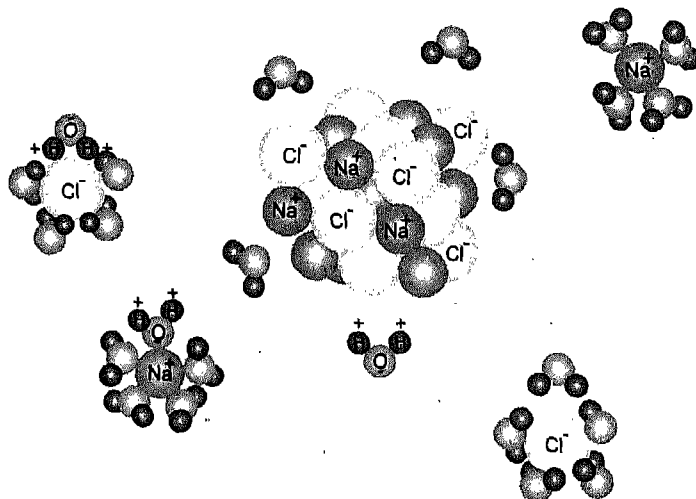
हम यह अच्छी तरह जानते हैं कि चीनी के जलीय विलयन में विद्युत प्रवाह नहीं होता है परंतु नमक के जलीय विलयन में विद्युत-प्रवाह होता है तथा लवण की बढ़ती सांद्रता के साथ उसकी चालकता बढ़ती है। इसी आधार पर माइकेल फैराडे (Michael Faraday) ने 1824 में पदार्थो का वर्गीकरण विद्युत अपघट्यों (electrolytes) एवं विद्युत अन-अपघट्यों (non-electrolytes) में किया। विद्युतअपघट्य के विलयन में विद्युत का चालन होता है जबकि विद्युत अनअपघट्य में नहीं।

उन्होंने विद्युत अपघट्यों को उनके जलीय विलयनों द्वारा विद्युत चालन की सरलता के आधार पर प्रबल एवं दुर्बल विद्युत अपघट्यों में पुनः वर्गीकृत किया। उदाहरण के लिए सोडियम क्लोराइड एक प्रबल विद्युत अपघट्य है जबकि ऐसीटिक अम्ल दुर्बल अपघट्य है। स्वाण्टे आरहीनियस (Svante Arrhenius) (1859-1927) ने 1880 में समझाया कि विद्युत अपघट्य घुलने पर धनात्मक एवं ऋणात्मक आयन देते हैं जो विद्युत को ले जाने का कार्य करते हैं। प्रबल विद्युत अपघट्य पूर्णतः आयनों में विघटित हो जाते हैं जब कि दुर्बल अपघट्यों का आयनन अपूर्ण होता है। दुर्बल अपघट्यों में अनायनित विलेय अणुओं एवं आयनों के मध्य साम्यावस्था स्थापित हो जाती है। एकक-7 में हम रासायनिक साम्यावस्था के बारे में पढ़ चुके हैं तथा इसकी धारणाओं को अब जलीय विलयन में आयनों के साथ स्थापित विभिन्नता साम्यावस्थाओं के बारे में लागू किया जाएगा। अम्ल, क्षारक तथा लवण (आयनिक यौगिक) विद्युत अपघट्य हैं। इनमें से कुछ प्रबल अपघट्य हैं जबकि अन्य दुर्बल अपघट्य हैं।

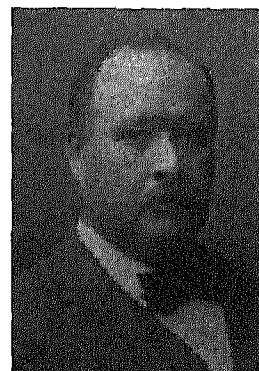
8.1 अम्ल, क्षारक एवं लवण

हम सभी अपने दैनिक जीवन में साधारणतया अम्ल, क्षारक एवं लवण का प्रयोग करते हैं। सिरके में जल के अलावा ऐसीटिक अम्ल एक मुख्य अवयव है; संतरे एवं नीबू के रस में साइट्रिक अम्ल पाया जाता है तथा इमली में टार्टरिक अम्ल पाया जाता है। ये सभी पदार्थ खट्टे स्वादयुक्त होते हैं। Acid लैटिन शब्द acidus से बना है जिसका अर्थ खट्टा अथवा "तेजस्वार" होता है। पिछली कक्षाओं में हम पढ़ चके हैं कि अम्ल नीले लिटमस कागज को लाल कर देते -

फैराडे का जन्म लंदन के पास एक सीमित साधन वाले परिवार में हुआ था। 14 वर्ष की उम्र में वह एक ऐसे दयालु जिल्दसाज (Book binder) के यहाँ काम सीखता था जिसने उसे उन किताबों को पढ़ने की छूट दे दी थी जिनकी वह जिल्द बांधता था। भाग्यवश वह (Davy) डेवी का प्रयोगशाला सहायक बन गया तथा 1813-1814 वर्ष में फैराडे उनके साथ महाद्वीप की यात्रा पर चला गया। इस यात्रा के दौरान उन्होंने उस समय के बहुत से अग्रणी वैज्ञानिकों के संपर्क में आने पर उनके अनुभवों से बहुत कुछ सीखा। 1825 में डेवी के बाद वे रायल संस्थान प्रयोगशालाओं (Royal Institute Laboratories) के निदेशक बनें तथा 1833 में वे रसायन के प्रथम फुलेरियन आचार्य (First Fullerian Professor) बने।

फैराडे का पहला महत्त्वपूर्ण कार्य विश्लेषण (analytical) रसायन में था। 1821 के बाद उनका अधिकतर कार्य विद्युत, चुंबकत्व एवं विद्युतचुम्बकत्व के सिद्धांतों से संबंधित था। उन्हीं के विचारों के आधार पर आधुनिक क्षेत्र सिद्धांत (Modern field theory) का प्रतिपादन हुआ। 1834 में इन्होंने विद्युत अपघन से संबंधित दो नियमों की खोज की। फैराडे एक बहुत ही अच्छे एवं दयालु प्रकृति के व्यक्ति थे उन्होंने सभी सम्मानों को लेने से इन्कार किया एवं वे सभी वैज्ञानिक विवादों (Controversies) से दूर रहे। वे हमेशा अकेले काम करना पसंद करते थे तथा उन्होंने कभी भी सहायक नहीं रखा। उन्होंने विज्ञान को भिन्न-भिन्न तरीकों से प्रसारित (disseminated) किया। जिसमें उसके द्वारा रॉयल संस्थान में प्रारंभ की गई प्रत्येक शुक्रवार के शाम की भाषण माला सम्मिलित है। वह 'मोमबत्ती के रासायनिक इतिहास' विषय पर अपने क्रिसमस व्याख्यान के लिए बहुत प्रख्यात थे। उन्होंने लगभग 450 वैज्ञानिक शोधपत्र प्रकाशित किए।

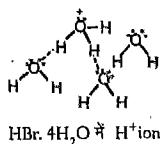
हैं तथा कुछ धातुओं से अभिक्रिया कर हाइड्रोजन गैस मुक्त करते हैं। साधारणतया घरों में प्रयोग आने वाले क्षार के उदाहरण धोने का सोडा तथा खिड़की के शीशे साफ करने में प्रयुक्त अमोनिया विलयन है। इनके स्वाद कड़वे होते हैं तथा ये लाल लिटमस कागज को नीला कर देते हैं। सोडियम क्लोराइड (नमक) हमारे भोजन का एक महत्वपूर्ण अवयव है जो हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा सोडियम हाइड्रोक्लोराइड की अभिक्रिया के फलस्वरूप बनता है। ठोस रूप में सोडियम क्लोराइड धनात्मक सोडियम आयन एवं ऋणात्मक क्लोराइड आयनों के समूह के रूप में जो विरोधी आवेश वाले आयनों के मध्य कूलम्बिक आकर्षण बल द्वारा एक दूसरे से बंधे रहते हैं, पाया जाता है। ये बल माध्यम के परावैद्युतांक (dielectric constant) के व्युत्क्रमानुपाती होते हैं। जल जिसका परावैद्युतांक लगभग 80 होता है, से बने विलयन में ये बल 80 के गुणांक में कम हो जाते हैं जिससे आयन स्वतंत्रता से विचरण कर सकते हैं। ये आयन जल के अणुओं द्वारा जल योजित होकर और अधिक स्थाई हो जाते हैं।

चित्र 8.1 जल में सोडियम क्लोराइड का वियोजन। Na^+ तथा Cl^- ध्रुवीय जल-अणु के साथ जलयोजित होकर स्थायी हो जाते हैं।

स्वाण्टे आरहीनियस (Svante Arrhenius)

आरहीनियस का जन्म स्वीडन में, उपसाला के पास हुआ था। सन् 1884 में उन्होंने उपसाला विश्वविद्यालय में 'विद्युत अपघट्य विलयन की चालकताओं पर' अपना शोध ग्रंथ (Thesis) प्रस्तुत किया। अगले 5 वर्षों तक उन्होंने बहुत यात्राएं की तथा यूरोप के शोध केंद्रों पर गए। 1895 में वे नए स्थापित स्टाकहोम विश्वविद्यालय में भौतिकी के आचार्य पद पर नियुक्त हुए तथा 1897 से 1902 तक इसके रेक्टर भी रहे। 1905 से अपनी मृत्यु तक वे स्टाकहोम के नोबेल संस्थान में भौतिकी रसायन के निदेशक पद पर काम करते रहे। वे कई वर्षों तक विद्युतअपघट्य विलयनों पर काम करते रहे। 1899 में उन्होंने एक समीकरण, जो आज सामान्यत: आरनहीनियस समीकरण कहलाती है के आधार पर अभिक्रिया दर की ताप पर निर्भरता का वर्णन किया।

उन्होंने कई क्षेत्रों में काम किया तथा प्रतिरक्षा रसायन उन्होंने (immuno chemistry), बुझाई विज्ञान (Cosmology), "जीवन का स्रोत प्रारंभ" (Origin of life) तथा "हिम युग के कारण" (Causes of ice age) संबंधी क्षेत्रों में उनका महत्वपूर्ण योगदान रहा। वे प्रथम व्यक्ति थे जिन्होंने 'ग्रीन हाउस' प्रभाव को यह नाम देकर इसकी विवेचना की। सन् 1903 में उन्हें "विद्युत अपघट्यों के विघटन के सिद्धांत एव रसायन विज्ञान के विकास में इसकी उपयोगिता पर" रसायन शास्त्र का नोबेल पुरस्कार मिला।

हाइड्रोनियम एवं हाइड्रॉक्सिल आयन

हाइड्रोजन आयन जो स्वयं एक प्रोटान है, बहुत छोटा होने (व्यास=10^{-13}cm) एवं गहन विद्युत क्षेत्र के कारण स्वयं को जल अणु पर उपस्थित दो एकाकी युग्मों में से एक के साथ जोड़कर H_3O^+ देता है। इस स्पीशीजि को कई यौगिकों (उदाहरणार्थ, $H_3O^+Cl^-$) में ठोस अवस्था में पहचाना गया है। जलीय विलयन में हाइड्रोनियम आयन फिर से जलयोजित होकर $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ एवं $H_9O_4^+$ सदृश स्पीशी बनाती है। इसी प्रकार हाइड्रॉक्सिल आयन जलयोजित होकर कई ऋणात्मक स्पीशीज $H_3O_2^-$, $H_5O_3^-$ तथा $H_7O_4^-$ आदि बनाती है।

$HBr.4H_2O$ में H^+ion

सोडियम क्लोराइड जलीय विलयन में पूर्णतया सोडियम आयन Na^+ एवं क्लोराइड आयन Cl^- में वियोजित हो जाता है। जबकि ध्रुवीय अणु HCl तथा CH_3COOH उदासीन अणु है। ये भी जल की उपस्थिति में हाइड्रोजन आयन एवं अपने ऋणात्मक आयनों में आयनीकृत हो जाते हैं। आयनन की मात्रा ध्रुवता, आबंध सामर्थ्य एवं उत्पन्न आयनों के जलयोजन की सीमा पर निर्भर करती है। 'वियोजन' एवं 'आयनन' पहले अलग-अलग अर्थों में प्रयोग किए जाते थे। वियोजन वह प्रक्रिया है जिसमें विलेय ही ठोस अवस्था में उपस्थित आयनों का जल द्वारा पृथक्करण (जैसे सोडियम क्लोराइड का) हो जाता है जबकि आयनन वह प्रक्रिया है जिसमें एक आवेश रहित अणु विलयन में आदर्शित आयनों में विभक्त हो जाता है। यहां हम इन दोनों प्रक्रियाओं में कोई अन्तर नहीं करेंगे तथा इन दोनों को अन्तरपरिवर्तनीय रूप में प्रयोग करेंगे।

8.1.1 आरहीनियस अम्ल तथा क्षारक

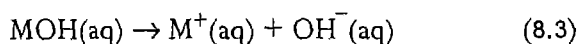
आरहीनियस ने अम्ल को जल में हाइड्रोजन आयन देने वाले पदार्थ एवं क्षारक को हाइड्रोकिसल आयन देने वाले पदार्थ के रूप में परिभाषित किया। इस प्रकार आरहीनियस के अनुसार किसी पदार्थ के जलीय विलयन में अम्लीय गुण हाइड्रोजन आयन, $H^+(aq)$ की उपस्थिति के कारण क्षारीय गुण हाइड्रोक्सिल आयन $OH^-(aq)$ की उपस्थिति के कारण होते हैं। इस प्रकार एक अम्ल HX का जल में आयनन निम्नलिखित समीकरणों में से किसी भी एक के द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$HX(aq) \rightarrow H^+(aq) + X^-(aq) \quad (8.1)$$

या

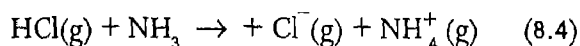
$$HX(aq)+H_2O(l)\rightarrow H_3O^+(aq) + X^-(aq) \quad (8.2)$$

H_3O^+ आयन को **हाइड्रोनियम** आयन कहा जाता है (बाक्स देखें)। हम $H^+(aq)$ तथा $H_3O^+(aq)$ दोनों को ही जलयोजित हाइड्रोजन आयन जो जल अणुओं से घिरा हुआ एक प्रोटान है, के रूप में प्रयोग में लाते हैं। इस पुस्तक में इसे साधारणतः $H^+(aq)$ से ही प्रदर्शित किया जाएगा, इसी प्रकार MOH सदृश्य किसी क्षारक का अणु जलीय विलयन में निम्नलिखित समीकरण के अनुसार आयनित होता है।

$$MOH(aq) \rightarrow M^+(aq) + OH^-(aq) \quad (8.3)$$

हाइड्रोक्सिल आयन भी जलीय विलयन में जलयोजित रूप से रहता है (बाक्स देखें)। इस प्रकार परिभाषित अम्ल तथा क्षारक आरहीनियस अम्ल तथा क्षारक कहलाते हैं।

8.1.2 ब्रान्स्टेड लोरी अम्ल एवं क्षारक

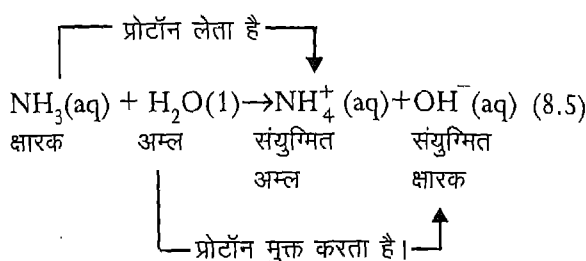
डैनिश रसायनज्ञ जोहानेस बान्स्टेड (1874-1936) तथा अंग्रेज रसायनज्ञ थोमस एम. लोरी (1874-1936) ने अम्लों एवं क्षारकों की एक अधिक व्यापक परिभाषा दी। 1923 में इन लोगों ने अलग-अलग प्रस्तावित किया कि वे पदार्थ जो विलयन में प्रोटॉन देने में सक्षम हैं, अम्ल हैं तथा वे पदार्थ, जो विलयन से प्रोटॉन ग्रहण करने में सक्षम हैं, क्षारक हैं। अतः HCl अम्ल है क्योंकि जब इसे जल में घोला जाता है तो यह उसे प्रोटॉन देता है। यह अम्ल H_2O अणु को, जो क्षारक का कार्य करता है प्रोटान देता है। प्रोटॉन स्थानान्तरण की यही अवधारणा अजलीय माध्यमों में भी लागू होती है। इस प्रकार गैसीय प्रावस्था में HCl ता NH_3 के मध्य अभिक्रिया निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित की जाती है।

$$HCl(g) + NH_3 \rightarrow + Cl^-(g) + NH_4^+(g) \quad (8.4)$$

यहाँ HCl जो एक ब्रान्स्टेड अम्ल है अपना प्रोटॉन NH_3 को दे देता है जो प्रोटॉन ग्रहण के कारण ब्रान्स्टेड क्षारक है। किन्तु आरहीनियस की क्षारक की परिभाषा के अनुसार NH_3 को क्षार कहलाने के लिए एक हाइड्रॉक्सिल आयन उत्पन्न करना चाहिए था। आरहीनियस तथा ब्रान्स्टेड लोरी की अम्ल तथा क्षारक की परिभाषा को समझने के लिए हम निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार करते हैं।

प्रोटॉन लेता है

$$NH_3(aq) + H_2O(1) \rightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \quad (8.5)$$

क्षारक — अम्ल — संयुग्मित अम्ल — संयुग्मित क्षारक

प्रोटॉन मुक्त करता है।

उपरोक्त समीकरण में जल ब्रान्स्टेड अम्ल का कार्य करता है क्योंकि यह एक प्रोटॉन अमोनिया के अणु को देता है जो ब्रान्स्टेड क्षारक का कार्य करता है। विलयन भी आरहीनियस के अनुसार, क्षारीय है क्योंकि इसमें हाइड्रोक्सिल आयन निर्मित हुआ है। समीरकण (8.5) में देखा जा सकता है कि अग्रिम एवं उत्क्रम दोनों अभिक्रियाओं में प्रोटॉन का स्थानान्तरण होता है। जैसा कि पहले बताया गया है। अग्रिम अभिक्रिया में H_2O (l) प्रोटॉनदाता का कार्य करता है तथा अमोनिया का अणु प्रोटान ग्राही का कार्य करता है, इस प्रकार वे क्रमशः ब्रान्स्टेड अम्ल एवं ब्रान्स्टेड क्षारक हैं। उत्क्रम अभिक्रिया में प्रोटॉन NH_4^+ से OH^- को स्थानान्तरित होता है। यहाँ NH_4^+ ब्रान्स्टेड अम्ल एवं OH^- ब्रान्स्टेड क्षारक का कार्य करते हैं। H_2O एवं OH^- अथवा NH_4^+ और NH_3 सदृश अम्ल और क्षार के युग्म जो क्रमशः एक प्रोटॉन की उपस्थिति या अनुपस्थिति के कारण दूसरे से भिन्न हैं, **संयुग्मी अम्ल-क्षारक** युग्म कहलाते हैं। इस प्रकार H_2O का संयुग्मी क्षारक OH^- है। तथा क्षारक NH_3 का संयुग्मी अम्ल NH_4^+ है। यदि ब्रान्स्टेड अम्ल प्रबल है तो इसका संयुग्मी क्षारक दुर्बल होगा तथा यदि ब्रान्स्टेड अम्ल दुर्बल है तो इसका संयुग्मी क्षारक प्रबल होगा।

उदाहरण 8.1

निम्नलिखित ब्रान्स्टेड अम्लों के लिए संयुर्गमत क्षारक क्या है?

HF, H_2SO_4 तथा HCO_3^- ?

हल :

प्रत्येक के संयुग्मी क्षारकों में एक प्रोटॉन कम होना चाहिए अतः संगत संयुग्मी क्षारक क्रमशः F^-, HSO_4^- तथा CO_3^{2-} है।

उदाहरण 8.2

ब्रान्स्टेड क्षारक NH_2^-, NH_3 तथा $HCOO^-$ के लिए संगत ब्रान्स्टेड अम्ल लिखिए।

हल :

संयुग्मी अम्ल के पास क्षारक की अपेक्षा एक प्रोटॉन अधिक होना चाहिए। अतः संगत संयुग्मी अम्ल क्रमशः NH_3, NH_4^+ तथा HCOOH है;

उदाहरण 8.3

H_2O, HCO_3^-, HSO_4^- तथा NH_3 ब्रान्स्टेड अम्ल तथा ब्रान्स्टेड क्षारक दोनों प्रकार से काम कर सकते हैं। प्रत्येक के लिए संगत संयुग्मी अम्ल तथा क्षारक लिखिए।

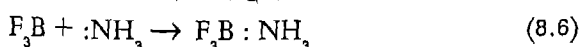
हल :

स्पीशीज	संयुग्मी अम्ल	संयुग्मी क्षारक
H_2O	H_3O^+	OH^-
HCO_3^-	H_2CO_3	CO_3^{2-}
HSO_4^-	H_2SO_4	SO_4^{2-}
NH_3	NH_4^+	NH_2^-

उपरोक्त से स्पष्ट है कि सभी संयुग्मी अम्लों के पास एक प्रोटान अधिक होता है तथा प्रत्येक संयुग्मी क्षारक के पास एक प्रोटान कम होता है।

8.1.3 लूईस अम्ल एवं क्षारक

जी.एन. लूईस ने सन् 1923 में अम्ल को इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही तथा क्षारक को इलेक्ट्रान युग्म दाता के रूप में परिभाषित किया। जहां तक क्षारकों का प्रश्न है ब्रान्स्टेड-लोरी क्षारक तथा लूईस क्षारक में कोई विशेष अन्तर नहीं है क्योंकि दोनों ही सिद्धान्तों में क्षारक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म देता है। परन्तु लूईस अम्ल सिद्धान्त के अनुसार बहुत से ऐसे पदार्थ भी अम्ल हैं जिनमें प्रोटान नहीं है। इस प्रकार प्रोटॉन रहित एवं अलेक्ट्रान की कमी वाला BF_3 सदृश्य यौगिक NH_3 के साथ क्रिया कर उसका एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म लेकर अम्ल का कार्य करता है। इस अभिक्रिया को निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$F_3B + :NH_3 \rightarrow F_3B : NH_3 \qquad (8.6)$$

इस प्रकार कोई भी प्रोटॉन रहित एवं इलेक्ट्रान की कमी वाला अणु लूईस अम्ल की भांति व्यवहार कर सकता है। करीब-करीब सभी धातु धनायन लूईस अम्ल की भांति कार्य करते हैं जबकि सभी लीगांड (H_2O, NH_3 OH^- आदि) जो धातु आयन के साथ जटिल यौगिक बनाते हैं, लूईस क्षारक का कार्य करते हैं।

उदाहरण 8.4

निम्नलिखित स्पीशीज का लूईस अम्ल तथा लूईस क्षारक में वर्गीकरण कीजिए तथा दिखाइए कि यह कैसे इस प्रकार व्यवहार करते हैं?

(अ) HO^- (ब) F^- (स) H^+ (द) BCl_3

हल

(अ) हाइड्रोक्सिल आयन एक लूईस क्षारक है क्योंकि यह एक इलेक्ट्रॉन एकाकी युग्म दे सकता है ($:O^-H$)

(ब) फ्लुओराइड आयन लूईस क्षारक है क्योंकि यह अपने पास के चार इलेक्ट्रॉन एकाकी युग्म में से किसी को भी दे सकता है।

(स) H^+ (प्रोटॉन) एक लुईस अम्ल है क्योंकि यह हाइड्रॉक्सिल आयन तथा फ्लुओराइड आयन जैसे क्षारकों से एक अलेक्ट्रॉन एकाकी युग्म ले सकता है।

(द) BCl_3 एक लूईस अम्ल है क्योंकि यह अमोनिया तथा ऐमीन अणुओं से इलेक्ट्रॉन एकाकी युग्म ले सकता है।

8.2 अम्लों एवं क्षारकों का आयनन

अधिकतर रासायनिक एवं जैविक अभिक्रियाएँ जलीय माध्यम में होती हैं तथा इन्हें समझने के लिए आरहीनियस की परिभाषा के अनुसार अम्लों एवं क्षारकों के आयतन की विवेचना उपयोगी होगी। प्रबल विद्युत अपघट्यों की तरह (देखिए 8.1) प्रबल अम्ल भी हाइड्रोजन आयन एवं संगत ऋणात्मक आयन में पूर्णतः वियोजित हो जाते हैं। इस प्रकार 0.1M HCL विलयन पूर्ण रूप से वियोजित होकर 0.1M हाइड्रोजन आयन एवं 0.1M क्लोराइड आयन देता है। विलयन रसायनज्ञों को ज्ञात अन्य प्रबल अम्ल HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$, $ClSO_3H$, FSO_3H, $HSbF_6$ एवं H_2SO_4 हैं। प्रबल अम्ल के विलयन में H^+ का स्रोत अम्ल स्वयं ही होता है जब तक कि विलयन की मोलरता 10^{-6} M या इससे कम न हो जाए क्योंकि इस सान्द्रता पर जल के

आयनन पर भी विचार करना पड़ेगा। (8.2.3देखें)। इसी प्रकार सोडियम हाइड्रोक्लोराइड सदृश प्रबल क्षारक भी पूर्ण रूप से वियोजित होकर सोडियम आयन एवं हाइड्रोक्सिल आयन देता है। (0.05M सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में हाइड्रॉक्साइड आयन की सान्द्रता क्या है?) अन्य साधारणतया ज्ञात प्रबल क्षारक LiOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ba(OH)_2$ एवं $Ca(OH)_2$ है। अधिकतर अम्ल तथा क्षारक दुर्बल होते हैं तथा जलीय विलयन में आंशिक रूप से आयनित होते हैं। इसके पहले कि हम अम्लों एवं क्षारकों की आयनन साम्यावस्था के मात्रात्मक पक्ष पर विचार करें, pH स्केल को परिभाषित करना उपयोगी होगा। क्योंकि इसके द्वारा जलीय विलयन में हाइड्रोजन आयन सांद्रता के विस्तार को व्यक्त करना सुविधाजनक होता है।

8.2.1 pH स्केल

हाइड्रोजन आयन की सक्रियता (a_{H^+}) के ऋणात्मक 10 आधारीय लघुगुणकीय मान को pH कहते हैं। कम सान्द्रता पर हाइड्रोजन आयन की सक्रियता संख्यात्मक रूप से इसकी मोलरता, जो $[H^+]$ द्वारा प्रदर्शित की जाती है, के तुल्य होती है। हाइड्रोजन आयन की सक्रियता की कोई इकाई नहीं होती है तथा इसे निम्न समीकरण द्वारा परिभाषित किया जा सकता है।

$$a_{H^+} = [H^+]/\text{mol L}^{-1}$$

निम्नलिखित समीकरण pH एवं हाइड्रोजन आयन सान्द्रता में संबंध दर्शाता है :

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log\ [H^+]/\text{mol L}^{-1} \qquad (8.7)$$

इस प्रकार यदि किसी विलयन में हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता 10^{-3} M हो तो इसका $pH = -\log(10^{-3}) = 3$ होगा। शुद्ध तथा उदासीन जल में 298 K पर हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता 10^{-7}M होती है, इसलिए इसका $pH = -\log(10^{-7}) = 7$ होगा। यदि कोई जलीय विलयन अम्लीय है तो उसका pH 7 से कम एवं यदि वह क्षारीय है तो इसका pH 7 से अधिक होगा। किसी विलयन का लगभग pH मान pH पेपर जो विभिन्न pH वाले विलयन में भिन्न-भिन्न रंग देता है की सहायता से पता लगाया जा सकता है। आजकल चार पट्टी वाला pH पेपर मिलता है। एक ही pH पर भिन्न-भिन्न पट्टियां भिन्न-भिन्न रंग देती हैं (चित्र 8.2)। pH पेपर द्वारा 1-14 तक के pH मान लगभग 0.5 की यथार्थता तक ज्ञात किया जा सकता है। विभिन्न आकार एवं यथार्थता की सीमा वाले pH मीटर (चित्र 8.3) बाजार में उपलब्ध हैं। ये प्रयोगशालाओं, कारखानों एवं मैदानी अध्ययनों विभिन्न द्रवों के 0.001 यथार्थता तक pH मापन में प्रयोग में लाए जाते हैं। आजकल बाजार में पेन के बराबर आकार वाले pH मीटर उपलब्ध हो गए हैं।

उदाहरण 8.5

एक मृदु पेय के नमूने में हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता 3.8×10^{-3} M है। इसका pH क्या है? इस pH मान से क्या निष्कर्ष निकाला जा सकता है?

हल

$$pH = -\log[3.8 \times 10^{-3}] = -\{\log 3.8 + \log(10^{-3})\}$$
$$= -\{(0.58) + (-3.0)\} = -\{-2.42\} = 2.42$$

अतः मृदु पेय का pH 2.42 है। इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि यह पेय अम्लीय है।

उदाहरण 8.6

सिरके के एक नमूने का pH 3.76 है। इसमें हाइड्रोजन आयन सान्द्रता की गणना कीजिए।

हल

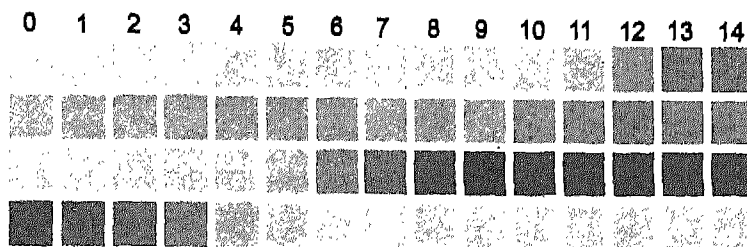
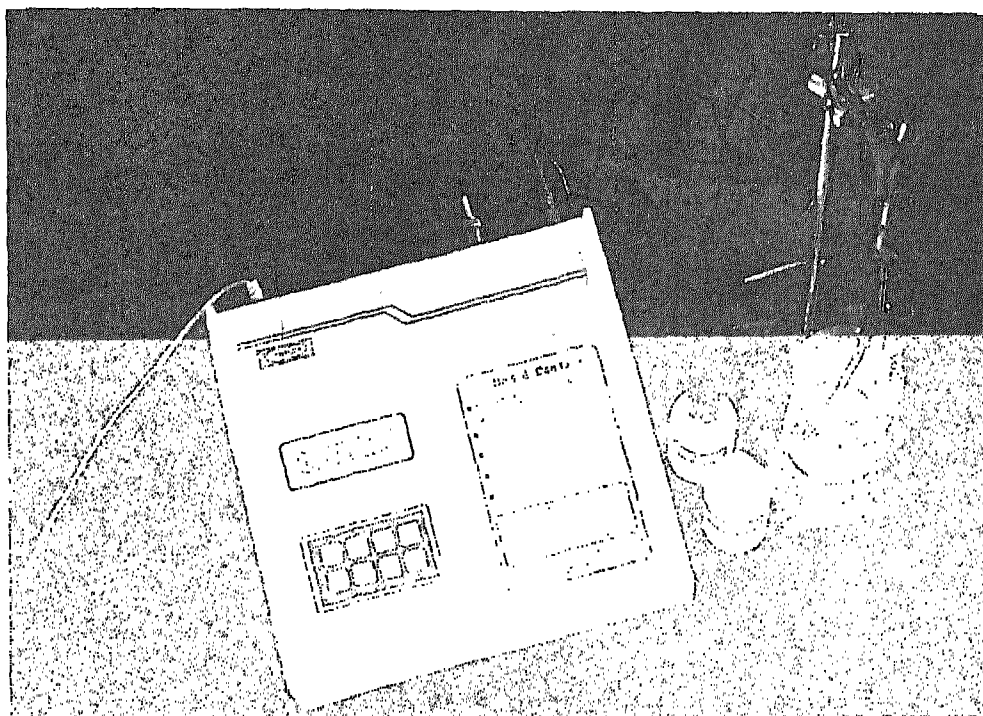
$$pH = 3.76 = -\log\{[H^+]/\text{mol L}^{-1}\},$$
$$\log\{[H^+]/\text{mol L}^{-1}\} = \text{antilog}\ (-3.76)$$
$$= \text{antilog}\ (0.24 - 4.0)$$
$$[H^+] = \{\text{antilog}\ (0.24) \times \text{antilog}\ (-4)\}\ \text{mol L}^{-1}$$
$$= 1.7 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

हाइड्रोजन आयन सान्द्रता के लिए pH स्केल इतना उपयोगी हुआ कि यह अन्य स्पीशीज एवं मापकों में भी प्रयोग में लाया जाने लगा है। इस प्रकार :

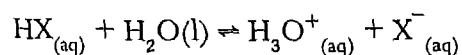
$pOH = -\log\{[OH^-]/\text{mol L}^{-1}\}$; $pK_a = -\log(K_a)$
तथा $pK_b = -\log(K_b)$

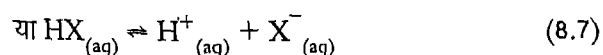
यहाँ Ka अम्ल का आयनन स्थिरांक एवं Kb क्षार का आयनन स्थिरांक है। आगे के भागों में अम्ल एवं क्षारक के आयनन स्थिरांक की परिभाषा दी गई है।

8.2.2 दुर्बल अम्लों के आयनन स्थिरांक

आईए जलीय विलयन में आंशिक रूप से आयनित एक दुर्बल अम्ल HX पर विचार करें। निम्नलिखित समीकरणों

चित्र 8.2 : समान pH पर विभिन्न रंग देने वाले चार पट्टियों वाले pH पेपर

चित्र 8.3 : उपरोक्त प्रकार के pH मीटर विलयनों के pH यथार्थता पूर्वक मापन में रैनिंदिन उपयोग में लाए जाते हैं।

में से किसी भी समीकरण द्वारा अवियोजित (Undissociated) HX एवं आयनों $H^+(aq)$ एवं $X^-(aq)$ के मध्य स्थापित साम्यावस्था को प्रदर्शित किया जा सकता है।

$HX_{(aq)} + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + X^-_{(aq)}$

($\rightleftharpoons$ आयनन की उत्क्रमणीयता दर्शाता है)

या $HX_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + X^-_{(aq)}$ (8.7)

समीकरण 8.7 के लिए साम्यावस्था स्थिरांक (Ka), जिसे अम्ल का वियोजन या आयनन स्थिरांक भी कहते हैं, निम्नलिखित समीकरण द्वारा दर्शाया जाता है :

$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} \quad (8.8)$$

कोष्ठक में वर्णित प्रतीक उपरोक्त समीकरण में उस स्पीशीज़ की सान्द्रता को मोलरता में प्रदर्शित करता है। किसी निश्चित ताप पर Ka का मान अम्ल HX की प्रबलता का माप है अर्थात् Ka का मान जितना अधिक होगा अम्ल उतना ही प्रबल होगा। जैसा कि एकक 7 में बताया गया है, हम Ka तथा Kb को विमा रहित मामलों के रूप में प्रयोग करेंगे जिससे सभी स्पीशीज़ के सांद्रता की मानक अवस्था

1M है। कुछ चुने हुए अम्लों के आयनन स्थिरांक सारणी 8.1 में दिए गए हैं।

सारणी 8.1 298 *K* पर कुछ चुने हुए दुर्बल अम्लों के आयनन स्थिरांक

अम्ल	आयनन स्थिरांक (K_a)
हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (HF)	3.5×10^{-4}
नाइट्रस अम्ल (HNO_2)	4.5×10^{-4}
फार्मिक अम्ल (HCOOH)	1.8×10^{-4}
नियासीन (C_5H_4NCOOH)	1.5×10^{-5}
ऐसीटिक अम्ल (CH_3COOH)	1.74×10^{-5}
बेंजोइक अम्ल (C_6H_5COOH)	6.5×10^{5}
हाइपोक्लोरस अम्ल (HClO)	3.0×10^{-8}
हाइड्रोसायनिक अम्ल (HCN)	4.9×10^{-10}
फीनॉल (C_6H_5OH)	1.3×10^{10}

यदि हमें अम्ल का आयनन स्थिरांक तथा उसकी प्रारम्भिक सान्द्रता ज्ञात हो तो सभी स्पीशीज की साम्यावस्था सान्द्रता, आम्ल आयनन की मात्रा एवं विलयन के pH की गणना की जा सकती है। आयनन की मात्रा 'α', को अम्ल के आयनों में आयनित होने की सीमा द्वारा परिभाषित किया जाता है। हम इसे कुछ उदाहरणों द्वारा दर्शाएंगे।

सारणी 8.1 से स्पष्ट है कि यद्यपि इसमें वर्णित सभी यौगिक दुर्बल अम्ल हैं किन्तु इनकी अम्ल सामर्थ्य में बहुत अंतर है। उदाहरणार्थ, HF के लिए Ka (3.5×10^{-4}) का मान HCN के Ka के मान (4.9×10^{-10}) का लगभग 0.71 करोड़ गुना है।

उदाहरण 8.7

ऐसीटिक अम्ल का आयनन स्थिरांक 1.74×10^{-5} है। इसके 0.05M विलयन में ऐसीटिक अम्ल के आयनन की मात्रा की गणना कीजिए। इस विलयन में ऐसीटेट आयन की सान्द्रता तथा विलयन के pH की गणना कीजिए।

हल

इसे दो प्रकार से हल किया जा सकता है। प्रथम विधि में हम विभिन्न स्पीशीज की साम्यावस्था सान्द्रता निम्नानुसार मानते हैं।

अम्ल की प्रारम्भिक सान्द्रता = C = 0.05M

$[H^+(aq)] = [Ac^-_{(aq)}] = x$, एक अज्ञात मात्रा

अनायनित (Unionized) अम्ल की सांद्रता = [HAc] = 0.05-X। (यह स्मरण रहे कि सान्द्रता का मान रखते समय सान्द्रता पद को मानक सान्द्रता 1M से भाग देते हैं एवं स्पीशीज को सान्द्रता के मान की गणना करते समय हम 1M से गुणा करते हैं।)

इन मानों को समीकरण (8.8) में रखने पर अम्ल का वियोजन स्थिरांक,

$$K_a = 1.74\times10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(c-x)} = x^2/(0.05-x) \qquad (8.9)$$

या $x^2 + 1.74\times10^{-5}x - 8.7\times10^{-7} = 0$

उपरोक्त द्विघात समीकरण में x का हल ज्ञात किया जा सकता है जिसके दो मान प्राप्त होंगे।

$$x = \frac{-1.74\times10^{-5} \pm \sqrt{\{(1.74\times10^{-5}) + 4\times8.7\times10^{-7}\}}}{2}$$

$= 9.30\times10^{-4}M$ तथा $-9.3\times10^{-4}M$ (जैसा कि ऊपर वर्णित है, सांद्रता को 1M से गुणा करने पर)

ऋणात्मक मान स्वीकार्य नहीं किया जा सकता है अतः $x = 9.3\times10^{-4}M$ है। इसका अर्थ यह है कि हाइड्रोजन आयन एवं ऐसीटेट आयन दोनों की सान्द्रता $9.3\times10^{-4}M$ है। अतः विलयन का pH मान

$pH = -\log[H^+]/1M = -\log[0.00093] = 3.03$

अम्ल के आयनन की मात्रा $\alpha = x/0.05 = 0.00093/0.05 = .0186$ या 1.86%.

यह स्पष्ट है कि x का मान बहुत कम है तथा समीकरण (8.9) के दाहिने तरफ के हर (denominator), 0.05 की तुलना में यह नगण्य है। अतः समीकरण को निम्नलिखित सरल रूप में लिखा जा सकता है।

$$1.74\times10^{-5}M = \frac{x^2}{0.05M}$$

अतः $x = (8.7\times10^{-7}M^2)^{1/2} = 9.3\times10^{-4}M$

$[H^+] = 9.3\times10^{-4}M$

यह देखा जा सकता है कि इस सन्निकटन (approximation) से हम x का मान वही पाते हैं। जब C बहुत अधिक हो तथा Ka का मान बहुत कम हो तो इस सन्निकटन का उपयोग सदैव उपयोगी होता है।

दूसरी विधि में हम यह मानते हैं कि वियोजन की मात्रा 'α' है। इसमें सभी स्पीशीज की साम्यावस्था सान्द्रता निम्नलिखित समीकरण द्वारा दी जाती है।

$[H^+] = [Ac^-] = C\ \alpha = 0.05\ \alpha$ M and $[HAc] = C(1 - \alpha)$

समीकरण 'α' में द्विघातिक है किन्तु यदि इसका मान 1 से बहुत कम हो तो इसे हर में नगण्य किया जा सकता है। इस स्थिति में,

$$\alpha = \sqrt{(Ka/c)} = \sqrt{(1.74 \times 10^{-5}/0.05)} = 0.0186$$

$$[H^+] = [Ac^-] = C\alpha = \sqrt{(cK_a)}$$

$$= \sqrt{0.05M \times 0.0186M} = 0.00093M$$

$$pH = -\log\{(0.00093M)/M = 3.03$$

> **उदाहरण 8.8**
>
> किसी कार्बनिक अम्ल के 0.01M विलयन का pH 4.15 है। इसमें ऋणायन की सान्द्रता, आयनन स्थिरांक एवं इसके pka मान की गणना कीजिए।

हल :

विलयन के pH से हम हाइड्रोजन आयन सान्द्रता की गणना कर सकते हैं जिसका मान ऋणायन की सान्द्रता के तुल्य होता है। इस प्रकार हम पाते हैं कि

$[H^+]/M = [A^-]/M = \text{antilog}(-pH) = \text{antilog}(-4.15)$

$= 7.08 \times 10^{-5}$

या $[H^+] = [A^-] = 7.08 \times 10^{-5}M$

अवियोजित अम्ल की सान्द्रता = $(0.01 - 0.000071)$ M $= 0.009929$ M

इसलिए, $K_a = (0.000071)^2/(0.009929)$

$= 5.08 \times 10^{-7}$

$pK_a = -\log(K_a) = -\log(5.08 \times 10^{-7}) = 6.29$

> **उदाहरण 8.9**
>
> ब्रोमोऐसीटिक अम्ल के 0.1M विलयन के आयन की मात्रा 0.132 है। इस विलयन के pH तथा ब्रोमोऐसीटिक अम्ल के pK_a मान की गणना कीजिए।

हल

हाइड्रोजन आयन की सांद्रता = $[H^+] = C\alpha$

$= 0.1\ M \times 0.132 = 0.0132\ M$

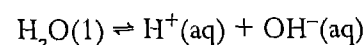
$\therefore pH = -\log[H^+]/M = -\log(0.0132) = 1.88$

$$Ka = (C\alpha^2)/(1-\alpha) = \frac{0.1 \times (0.132)^2}{(1-0.132)} = 2.01 \times 10^{-3}$$

$\therefore pK_a = -\log(K_a) = -\log(2.01 \times 10^{-3}) = 2.7$

8.2.3 जल का आयनन स्थिरांक एवं इसका आयनिक गुणनफल

यह पहले बताया जा चुका है कि जल एक दुर्बल अम्ल की तरह भी व्यवहार कर सकता है तथा निम्नलिखित समीकरण के अनुसार आयनीकृत हो जाता है।

$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$

अतः जल का वियोजन स्थिरांक निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

$$K_a = \{[H^+][OH^-]\}/[H_2O] \quad (8.10)$$

यह देखा गया कि जल में हाइड्रोजन आयन एवं हाइड्रॉक्सिल आयन दोनों की सान्द्रता 298 K पर 10^{-7}M होती है तथा शुद्ध जल की मोलरता $\frac{1000}{18} = 55.55$M होती है। इसलिए

$$K_a = (10^{-7})^2/(55.55) = 1.8 \times 10^{-16} \quad (8.11)$$

जल की सांद्रता लगभग स्थिर रहती है। अतः हाइड्रोजन एवं हाइड्रॉक्सिल आयनों की सान्द्रताओं का गुणनफल, जिसे जल का आयनिक गुणनफल कहा जाता है को नीचे दिए गए समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है।

$$K_w = [H_2O]K_a = [H^+][OH^-] \quad (8.12a)$$

Ka का मान एवं जल की सान्द्रता को समीकरण (8.12a) में रखने पर हम पाते हैं कि

$$298 \text{ K पर } K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \qquad (8.12b)$$

समीकरण (8.12b) का ऋणात्मक लघुगुणक (log) लेने पर

$$\begin{aligned} -\log\{[H^+][OH^-]\} &= -\log[H^+] - \log[OH^-] \\ &= pH + pOH \\ &= -\log 10^{-14} = 14 \qquad (8.13) \end{aligned}$$

जलीय विलयन के लिए यह एक महत्वपूर्ण राशि (*quantity*) है तथा यह जल में हाइड्रोजन एवं हाइड्रोक्सिल आयनों की तुलनात्मक सान्द्रता को नियंत्रित करती है क्योंकि इनका गुणनफल स्थिर रहता है।

उदाहरणार्थ, 0.1M HCl के विलयन में हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता 0.1M है। इसलिए हाइड्रॉक्सिल आयन की सान्द्रता निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित की जाती है :

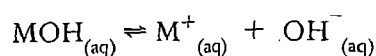
$$[OH^-] = \frac{\text{जल का आयनिक गुणनफल}}{H^+} = \frac{Kw}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{0.1} \times 1M$$

$$= 1 \times 10^{-13} M$$

298K पर उदासीन जल का pH 7 होता है तथा जब इसका pH 7 से कम अर्थात् H^+ सान्द्रता 10^{-7}M से अधिक होती है तो इसकी प्रकृति अम्लीय एवं pH 7 से अधिक अर्थात् H^+ सान्द्रता 10^{-7}M से कम होने पर इसकी प्रकृति क्षारीय होती है। कुछ प्रचलित पदार्थों के pH मान सारणी 8.2 में दर्शाए गए हैं। इसमें निहित है कि जब भी हम उदासीन जल के लिए pKw = 14 तथा pH = 7 का प्रयोग करते हैं तो ताप 298K होता है। ताप के साथ इनका परिवर्तन इतना कम होता है कि हम इसे नगण्य मानते हैं।

8.2.4 क्षारकों का आयनन

क्षारक MOH का आयनन निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$MOH_{(aq)} \rightleftharpoons M^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

यदि क्षारक दुर्बल हो तो यह आंशिक रूप से धनायन M^+ एवं ऋणायन OH^- में आयनित होता है। यदि क्षारक की प्रारम्भिक सान्द्रता C हो तो सभी स्पीशीज की साम्यावस्था सान्द्रता निम्नांकित समीकरण द्वारा प्रदर्शित की जाती है: $[M^+] = [OH^-] = x$, एक अज्ञात राशि तथा $[MOH] = (c\text{-}x)$. ये Kb के साथ निम्नलिखित समीकरण द्वारा संबंधित है।

$$K_b = \frac{x^2}{(c-x)} \qquad (8.14a)$$

जहाँ Kb क्षारक का साम्यावस्था आयनन स्थिरांक है जिसे क्षारक आयनन स्थिरांक कहा जाता है। विकल्पतः, यदि यह मान लिया जाय कि क्षारक के आयनन की मात्रा

सारणी 8.2 कुछ प्रचलित पदार्थों के pH मान

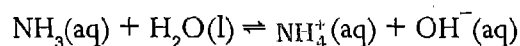
पदार्थ का नाम	pH	पदार्थ का नाम	pH
NaOH का संतृप्त विलयन	~15	मनुष्य की लार	6.4
		काली काफी	5.0
0.1M NaOH विलयन	13	टमाटर रस	~4.2
चूने का पानी	10.5	मृदु पेय एवं सिरका	~3.0
दूधिया मैग्नीशिया	10	नींबू रस	~2.2
अंडे का सफेद तरल	7.8	आमाशय रस	~1.2
मनुष्य का रक्त	7.4	1M HCl विलयन	~0
दूध	6.8	सान्द्र HCl विलयन	~-1.0

'α' है तो सभी स्पीशीज की साम्यावस्था सान्द्रता निम्नलिखित रूप में प्रदर्शित की जा सकती है :

$[M^+] = [OH^-] = C\alpha$ तथा $[MOH] = C(1-\alpha)$ तथा समीकरण (8.8) में इन्हें रखने पर हम पाते हैं कि

$$K_b = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} \qquad (8.14b)$$

यदि Ka का मान एवं प्रारम्भिक सान्द्रता C दी हो तो पूर्व में अम्ल के लिए दी गई दो विधियों में से किसी भी विधि द्वारा क्षारक के वियोजन की मात्रा एवं 'x' की गणना की जा सकती है। यदि वियोजन की मात्रा एवं x बहुत कम मान वाले हों तो पहले की ही तरह द्विघाती समीकरण का हल निकाला जा सकता है। कुछ चुने हुए क्षारकों के आयनन स्थिरांक, Ka के मान सारणी 8.3 में दिए गए हैं। अमोनिया तथा कुछ ऐमीन जल में निम्नलिखित अभिक्रिया के फलस्वरूप हाइड्रॉक्सिल आयन उत्पन्न करते हैं

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

प्रकृति में बहुत से ऐमीन पाए जाते हैं एवं ड्रग्स जैसे कोडीन (codeine), निकोटीन (nicotine), क्विनीन (quinine) तथा अम्फेटामीन (amphetamine) भी ऐमीन हैं। ये बहुत ही दुर्बल क्षारक हैं इसलिए इनके आयनन स्थिरांक बहुत ही कम होते हैं।

सारणी 8.3 298 K पर कुछ दुर्बल क्षारकों के आयनन स्थिरांक के मान

क्षारक	K_a
डाइमेथिलऐमिन, $(CH_3)_2NH$	5.4×10^{-4}
ट्राईएथिलऐमिन, $(C_2H_5)_3N$	6.45×10^{-5}
अमोनिया, NH_3 या NH_4OH	1.77×10^{-5}
क्वीनीन, (एक वानस्पतिक उत्पाद)	1.10×10^{-6}
पिरीडीन, (C_5H_5N)	1.77×10^{-9}
ऐनिलीन, $(C_6H_5NH_2)$	4.27×10^{-10}
यूरिया, $CO(NH_2)_2$	1.30×10^{-14}

उदाहरण 8.10

0.005M कोडीन ($C_{18}H_{21}NO_3$) विलयन का pH 9.95 है। इसके आयनन स्थिरांक एवं pK_b की गणना कीजिए।

हल

pH की सहायता से हम हाइड्रोजन आयन सान्द्रता की गणना कर सकते हैं। हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता तथा जल के आयनिक गुणनफल के ज्ञान से हम हाइड्रॉक्सिल आयन की सान्द्रता की गणना कर सकते हैं। इस प्रकार

$$[H^+] = \text{antilog}(-pH) = \text{antilog}(-9.95)$$
$$= 1.12 \times 10^{-10}\ M$$

$$[OH^-] = \frac{\text{जल का आयनिक गुणनफल}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{(1.12 \times 10^{-10})}$$
$$= 8.93 \times 10^{-5} M$$

कोडीनियम आयन की सांद्रता संगत हाइड्रोक्सिल आयन की सान्द्रता के समान होती है। इन दोनों आयनों की सान्द्रता बहुत ही कम है अतः अवियोजित क्षारक की सान्द्रता 0.005M ली जा सकती है। इसलिए

$$K_b = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} = \frac{(8.93 \times 10^{-5})^2}{0.005} = 1.6 \times 10^{-6}$$

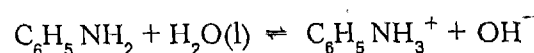
$$pK_b = -\log(K_b) = -\log(1.6 \times 10^{-6}) = 5.8$$

उदाहरण 8.11

0.001M ऐनिलीन विलयन का pH क्या है। सारणी 8.4 से इस क्षारक के आयनन स्थिरांक का मान लिया जा सकता है, विलयन में ऐनिलिन के आयनन की मात्रा की गणना करो। ऐनिलीन के संयुग्मी अम्ल के आयनन स्थिरांक की भी गणना करो।

हल

एनिलीन के जल में आयनन को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त करते हैं।

$$C_6H_5NH_2 + H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$$

समीकरण (8.14a) की सहायता से $[OH^-] = x$ की गणना की जा सकती है।

$K_b = (x^2)/(c-x)$

आयनन स्थिरांक का मान (4.27×10^{-10}) बहुत कम है इसलिए समीकरण के दांई ओर हर में 'C' की तुलना में 'x' को नगण्य मानते हुए द्विघात समीकरण का सरलीकरण करने पर

$$[OH^-] = x = \sqrt{(c\times K_b)}$$

$$= \sqrt{(0.001\times4.27\times10^{-10})} = 6.53\times10^{-7}M$$

$[H^+] = K_w / [OH^-] = (1\times10^{-14})/(6.53\times10^{-7})$

$= 1.53\times10^{-8}$ M

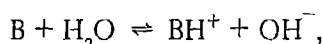
$pH = -\log(1.53\times10^{-8}) = 7.81$

आयनन की मात्रा,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} = \sqrt{\frac{4.27\times10^{-19}}{0.001}}$$

$$= \sqrt{4.27\times10^{-8}} = 6.53\times10^{-4}$$

यह देखा जा सकता है कि 'α' का मान इतना कम है कि 'C' की तुलना में इसे नगण्य मानना सही होगा। किसी क्षारक एवं इसके संयुग्मी अम्ल के मध्य संबंध स्थापित करने के लिए निम्नलिखित समीरकण पर विचार करें।

$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$,

$K_b = \{[BH^+][OH^-]\}/[B]$

$= \{[BH^+][OH^-][H^+]\}/\{[B][H^+]\}$

$= \{[OH^-][H^+]\}\{[BH^+]/[H^+][B]\}$

$$= \frac{Kw}{Ka} \text{ या } K_a\times K_b = K_w \quad (8.15a)$$

अर्थात् संयुग्मी अम्ली एवं क्षारकों के आयनन स्थिरांक के गुणनफल का मान जल के आयनिक गुणनफल के तुल्य होता है। इस उदाहरण में

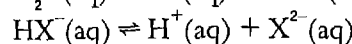
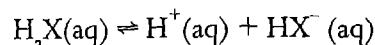
$$Ka = \frac{Kw}{Kb} = \frac{1\times10^{-14}}{(4.27\times10^{-10})} = 2.13\times10^{-5}$$

यह ध्यान देने योग्य है कि यदि हम समीकरण (8.15a) के दोनों पक्षों का ऋणात्मक लघुगुणक (Log) लें तो संयुग्मी अम्लों एवं क्षारकों के pK's के मान निम्नलिखित समीकरण द्वारा संबंधित रहते हैं।

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14 \text{ (298 K पर)} \quad (8.15b)$$

8.2.5 द्वि तथा बहु क्षारकी अम्ल तथा द्वि एवं बहु अम्लीय क्षारक

ऑक्सेलिक अम्ल, सल्फ्यूरिक अम्ल एवं फास्फोरिक अम्ल जैसे कुछ अम्लों में प्रति अणु एक से अधिक आयनित होने वाले प्रोटॉन होते हैं। ऐसे अम्लों को बहु-क्षारकी या पालिप्रोटिक अम्ल के नाम से जाना जाता है। उदाहरणार्थ H_2X के लिए आयनन अभिक्रिया निम्नलिखित समीकरणों द्वारा दर्शाई जाती है:

$$H_2X(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HX^-(aq)$$
$$HX^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + X^{2-}(aq)$$

तथा संगत साम्यावस्था समीकरण निम्नलिखित है :

$$Ka_1 = \frac{\{[H^+][HX^-]\}}{[H_2X]} \quad (8.16)$$

$$\text{तथा } Ka_2 = \frac{\{[H^+][X^{2-}]\}}{[HX^-]} \quad (8.17)$$

Ka_1 एवं Ka_2 को अम्ल H_2X का प्रथम एवं द्वितीय आयनन स्थिरांक कहते हैं। इसी प्रकार H_3PO_4 जैसे सदृश त्रिक्षारकी अम्ल के लिए तीन आयनन स्थिरांक हैं। कुछ पालीप्रोटिक अम्लों के आयनन स्थिरांकों के मान सारणी 8.4 में अंकित हैं।

सारणी 8.4 298K पर कुछ सामान्य पालीप्रोटिक अम्लों के आयनन स्थिरांक

[illegible]	K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_3}
ऑक्सेलिक अम्ल	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
एस्कार्बिक अम्ल	7.4×10^{-4}	1.6×10^{-12}	
सल्फ्यूरस अम्ल	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
सल्फ्यूरिक अम्ल	प्रबल अम्ल	1.2×10^{-2}	
कार्बोनिक अम्ल	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
साइट्रिक अम्ल	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
फास्फोरिक अम्ल	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}

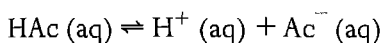
पालीप्रोटिक अम्लों में यह देखा जा सकता है कि उच्च कोटि के आयनन स्थिरांको (Ka_2 या Ka_3) के मान कम कोटि के आयनन स्थिरांकों (Ka_1 या Ka_2) के मान से कम होते हैं।

इसी प्रकार बहु अम्लीय क्षारक भी पदों (Steps) में

आयनीकृत होते हैं तथा उनके संगत आयनन स्थिरांक Kb_1, Kb_2, तथा Kb_3 आदि होते हैं। उदाहरणार्थ द्विअम्लीय क्षारक एथिलिन डाईऐमीन के आयनन स्थिरांक Kb_1 तथा Kb_2 होते हैं।

8.2.6 अम्लों एवं क्षारकों के आयनन में सम-आयन प्रभाव

किसी अम्ल के आयनन के उत्पाद हाइड्रोजन आयन एवं संगत ऋणायन होते हैं। यदि अम्ल के विलयन में उत्पादों में से किसी को भी डाला जाता है तो ली शतैलिए सिद्धान्त के अनुसार अम्ल का आयनन कुछ कम होता जाता है (एकक-7)। आइए ऐसीटिक अम्ल का उदाहरण लें जिसका वियोजन साम्यावस्था द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है :

$$HAc\,(aq) \rightleftharpoons H^+\,(aq) + Ac^-\,(aq)$$

$$K_a = \{[H^+][Ac^-]\}/[HAc] \qquad (8.18)$$

यदि किसी अन्य स्रोत द्वारा हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता बढ़ा दी जाए तो यह ऐसीटेट आयन के साथ संयोग करेगा तथा ऐसीटिक अम्ल के आयनन की मात्रा घट जाएगी। इसी प्रकार बाहरी स्रोतों से साम्यावस्था मिश्रण में यदि ऋणायन डाला जाए तो इसी प्रकार का प्रभाव दिखाई पड़ेगा। आइए, इसे कुछ उदाहरणों की सहायता से समझा जाए।

उदाहरण 8.12

0.05M ऐसीटिक अम्ल के आयनन की मात्रा की गणना कीजिए यदि इसके pKa का मान 4.74 है। यदि इसका विलयन (a) 0.01M तथा (b) 0.1M हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में बना हो तो आयनन की मात्रा किस प्रकार प्रभावित होगी?

हल

एसीटिक अम्ल का आयनन स्थिरांक = antilog (-pKa) = 1.8×10^{-5}। आयनन स्थिरांक का मान बहुत ही कम है इसलिए सन्निकट सम्बंध द्वारा आयनन की मात्रा का मान प्राप्त किया जा सकता है।

$$\alpha = \sqrt{\{K_a/c\}} = \sqrt{\{1.8\times10^{-5}/0.05\}}$$
$$= 1.9 \times 10^{-2} = 0.019$$

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में आयनन की मात्रा की गणना करने के लिए

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \{[H^+][Ac^-]\}/[HAc]$$

अब दो स्रोतों से हाइड्रोजन आयन प्राप्त होते हैं, पहला हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से एवं दूसरा ऐसीटिक अम्ल के आयनन से।

(अ) इस दशा में HCl की मोलरता 0.01M है तथा यह पूर्ण रूप से हाइड्रोजन एवं क्लोराइड आयनों में वियोजित होता है। माना कि HAC के आयनन से प्राप्त हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता x है। यही ऐसीटेट आयन की भी सान्द्रता होगी। अब,

$[H^+] = 0.01 + x$, तथा $[Ac^-] = x$ तथा $[HAc]$
$= (c - x) = (0.05 - x)$

समीकरण 8.18 में यह मान रखने पर

$$K_a = \frac{x(0.01+x)}{(c-x)}$$ x बहुत कम है, अतः $$K_a = \frac{0.01x}{c}$$

या $x = (c\,K_a)/0.01 = (0.05 \times 1.8 \times 10^{-5})/0.01$
$= 9.0 \times 10^{-5}$ M तथा आयनन की मात्रा
$= x/c = (9.0 \times 10^{-5})/0.05 = 1.8 \times 10^{-3} = 0.0018$

यह देखा जा सकता है कि आयनन की मात्रा करीब-करीब 10 गुना घट जाती है।

इसी प्रकार (b) में

$x \sim (0.05 \times 1.8 \times 10^{-5})/0.1 = 9 \times 10^{-6}$ M तथा
$\alpha = x/c = (9 \times 10^{-6})/0.05 = 0.00018$

हम देखते हैं कि आयनन की मात्रा एक बार फिर 10 गुना घट जाती है। अब यदि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की जगह पर हम सोडियम ऐसीटेंट डाले तो इसी प्रकार आयनन की मात्रा की गणना की जा सकती है। यहां सोडियम ऐसीटेट आयनन मुख्य स्रोत होगा। इसी प्रकार एक क्षारक आयनित होकर धनायन M^+ तथा हाइड्रोक्सिल आयन (OH^-) देता है तथा इसके आयनन की मात्रा सम-आयन M^+ या OH^- द्वारा प्रभावित होती है।

उदाहरण 8.13

[illegible] M [illegible] NaOH [illegible] आयनन क्या होगा।

हल

निम्नलिखित समीकरण द्वारा आयनन के मात्रा की गणना की जा सकती है।

$K_b = 5.4 \times 10^{-4} = \{c\alpha^2\}/(1 - \alpha) = (0.02\ \alpha^2)/(1 - \alpha)$

द्विघात समीकरण को हल करने पर $\alpha = 0.151$ तथा सन्निकट समीकरण $\alpha \sim \sqrt{(K_b/c)}$, से हम पाते हैं कि $\alpha = \sqrt{(5.4 \times 10^{-4}/0.02)} = 0.164$ जो यह दर्शाता है कि सन्निकटन लगभग 8% है। यदि 0.1M NaOH उपस्थित हो तो हाइड्रॉक्सिल आयन NaOH के वियोजन तथा ऐमीन के आयनन दोनों से प्राप्त होते हैं। इस प्रकार हम देखते हैं कि

$[OH^-] = 0.1 + x$, $[M^+] = x$ और $[MOH] = c - x$

इन मानों को वियोजन स्थिरांक के समीकरण में रखने पर

$K_b = 5.4 \times 10^{-4} = \{x\,(0.1 + x)\}/(c - x) \sim (0.1x)/(0.02)$

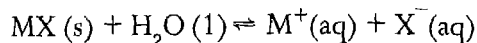
या $x = 1.08 \times 10^{-4}$ M तथा आयनन की मात्रा $= (1.08 \times 10^{-4})/0.02 = 0.0054$। यह 0.164 से बहुत ही कम है जो NaOH की अनुपस्थिति में वियोजन की मात्रा है।

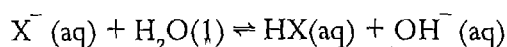
8.2.7 लवणों का जल-अपघटन एवं इनके विलयन के pH

लवणों का जल-अपघटन जल एवं लवणों के धनायन/ऋणायन या दोनों के मध्य अभिक्रिया को प्रदर्शित करता है। इस अभिक्रिया के फलस्वरूप विलयन का pH प्रभावित होता है। प्रबल क्षारकों के धनायन (जैसे Na^+, Rb^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} आदि) एवं प्रवल अम्लों के ऋणायन (जैसे Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^- आदि) जल अपघटित नहीं होते हैं तथा इसीलिए प्रबल अम्लों एवं प्रबल क्षारकों से बने लवणों के विलयन उदासीन होते हैं एवं उनके pH, 7 होते हैं जबकि प्रबल क्षारकों एवं दुर्बल अम्लों से बने लवणों के विलयन क्षारीय होते हैं जिनके pH, 7 से अधिक होते हैं। इसी प्रकार प्रबल अम्लों एवं दुर्बल क्षारकों से बने लवणों के विलयन अम्लीय होते हैं एवं उनके pH, 7 से कम होते हैं। अब हम लवणों के विलयनों के pH, अम्लों एवं क्षारकों के आयनन स्थिरांकों एवं लवणों के विलयनों की सान्द्रता के बीच मात्रात्मक सम्बंध स्थापित करेंगे।

8.2.8 प्रबल क्षारकों एवं दुर्बल अम्लों के लवण

आइए प्रबल क्षारक, MOH एवं दुर्बल अम्ल HX से बने लवण MX के विलयन पर विचार करें। प्राप्त लवण एक प्रबल विद्युत अपघट्य है तथा पूर्ण रूप से M^+ एवं X^- आयनों में निम्नलिखित समीकरण के अनुसार वियोजित होता है।

$$MX\,(s) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons M^+(aq) + X^-(aq)$$

यदि लवण विलयन की सान्द्रता 'C' हो तो उसमें M^+ एवं X^- आयनों की भी सान्द्रता 'C' ही होगी। M^+ एक प्रबल क्षारक का धनायन है अतः वह अपरिवर्तित रहता है किन्तु X^- जल अणु से अभिक्रिया कर अनायनित (Unionized) अम्ल देता है। इस प्रक्रिया को जल-अपघटन कहा जाता है जिसे निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिखाया जाता है।

$$X^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HX(aq) + OH^-(aq)$$

यदि 'h' जल-अपघटन की मात्रा हो जो ऋणायन के जल अपघटित होने की सीमा को बताता है, 'C' MX या X^- की सान्द्रता हो तथा यह मान लिया जाए कि जल की सान्द्रता स्थिर है, तो उपरोक्त अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक "जल अपघटन स्थिरांक" K_h कहलाता है जिसे निम्नलिखित समीकरण द्वारा दर्शाते हैं।

$$K_h = \{[HX]\,[OH^-]\}/[X^-]$$

उपरोक्त समीकरण के दांए पक्ष के अंश तथा हर में $[H^+]$ से गुणा करने पर

$$K_h = \frac{[HX][OH^-][H^+]}{[X^-][H^+]} = \frac{Kw}{Ka} \qquad (8.18a)$$

इससे स्पष्ट होता है कि दुर्बल अम्ल एवं प्रबल क्षारक से बने लवण का जल अपघटन स्थिरांक जल के आयनिक गुणनफल एवं दुर्बल अम्ल के आयनन स्थिरांक का अनुपात है। यदि लवण के विलयन की सान्द्रता 'C' हो तथा 'h' जल अपघटन की मात्रा हो तो सामम्यावस्था स्थापित होने पर विलयन में विभिन्न स्पीशीज की सान्द्रता निम्नलिखित समीकरणों द्वारा प्रदर्शित की जाती है :

$[X^-] = c\,(1 - h)$ तथा $[OH^-] = [HX] = c\,h$

तब

$$K_h = \frac{Kw}{Ka} = \{(ch)^2\}/\{c(1-h)\} = \frac{ch^2}{(1-h)} \qquad (8.19)$$

द्विघाती समीकरण (8.19) पहले की तरह हल हो सकती है किन्तु यदि 'h' बहुत कम हो तो इसे सरल बनाया जा सकता है।

$/ (K_a c)\}$ या $[OH^-] = x = c\,h$

$_w/\sqrt{\{(K_w/K_a\}} = \sqrt{\{K_w K_a)/c\}}$
$g\sqrt{\{(K_w K_a) / c)}$

$g\ c]$ (8.20a)

:

$g\ c]$ हो जाती है। (8.20b)

h' एवं अन्य मात्रकों की गणना
मान बहुत कम हो तो समीकरण
गणना कर सकते हैं। आइए इसे
ा समझें :

ट विलयन के pH की गणना
अम्ल का pka का मान 4.74

$74) = 10^{-4.74}$ तथा

$= -9.26$

ग करने पर

$ch^2/(1\text{-}h)$

हल करने पर

$OH^-] = ch$

$= 5.25 \times 10^{-6}$ M तथा

$10^{-14}/(5.25 \times 10^{-6})$

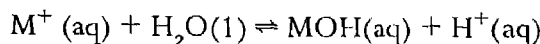
$H = -\log [H^+]/M = 8.72$

। है अतः हम सरलीकृत समीकरण
ना कर सकते हैं

$+ \log c) = 7.0 + ½\ (4.74 +$

8.2.9 प्रबल अम्लों एवं दुर्बल क्षारकों के लवण

किसी प्रबल अम्ल HX एवं दुर्बल क्षार MOH से बने लवण MX को जल में घोलने पर यह धनायन M^+ एवं ऋणायन X^- में वियोजित होता है। धनायन का जल अपघटन निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

$$M^+ (aq) + H_2O(1) \rightleftharpoons MOH(aq) + H^+(aq)$$

यह मानते हुए कि तनु विलयन में जल की सान्द्रता स्थिर है, उपरोक्त अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक का व्यंजक निम्नानुसार लिख जा सकता है।

$$K_h = \{[MOH][H^+]\} / [M^+]$$

उपरोक्त समीकरण के दांए पक्ष के अंश तथा हर में $[OH^-]$ को गुणा करने पर

$$K_h = \frac{[MOH][H^+][OH^-]}{[M^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b} \quad (8.21)$$

इस प्रकार यह स्पष्ट है कि प्रवल एवं दुर्बल क्षारक से बने लवण का जल अपघटन स्थिरांक जल के आयनिक गुणनफल एवं क्षारक के आयनन स्थिरांक का अनुपात है। यदि विलयन में लवण की सान्द्रता 'c' हो, तथा 'h' जल अपघटन की मात्रा हो तो विभिन्न स्पीशीज की साम्यावस्था सान्द्रताएं निम्नलिखित समीकरणों द्वारा व्यक्त किए जा सकते हैं।

$[MOH] = [H^+] = ch$ तथा $[M^+] = c(1\text{-}h)$

इन्हें साम्यावस्था समीकरण में रखने पर

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \{(ch)^2\} / \{c(1\text{-}h)\} = (ch)^2/(1\text{-}h) \quad (8.22)$$

द्विघात समीकरण (8.22) द्वारा 'h' का हल पहले की तरह निकाला जा सकता है किन्तु यदि 'h' का मान बहुत कम हो तो इसे और भी सरलीकृत कर सकते हैं।

तब

$$h = (K_h/c)^{1/2} = \{K_w/(K_b c)\}^{1/2} \text{ and } [H^+] = ch$$
$$= \{(K_w c)/K_b\}^{1/2}$$

उपरोक्त समीकरण में हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता का ऋणात्मक लघुगुणक (Log) लेने पर

$-\log [H^+] = -\log \{K_w c)/K_b\}^{1/2} = ½\ (pK_w - \log c - pK_b)$ या

$$pH = \frac{1}{2}\ (pK_w - \log (c) - pK_b) \quad (8.23a)$$

298K पर,

$$pH = 7 - ½ (\log c + pK_b) \quad (8.23b)$$

अब हम प्रबल अम्ल एवं दुर्बल क्षारक से बने लवण के विलयन का pH एवं जल अपघटन की मात्रा की गणना में उपरोक्त समीकरणों का प्रयोग करेंगे।

उदाहरण 8.15

298K पर अमोनियम हाइड्रॉक्साइड के आयनन स्थिरांक का मान 1.77×10^{-5} है। अमोनियम क्लोराइड के जल अपघटन स्थिरांक एवं 0.04M अमोनियम क्लोराइड विलयन के pH मान की गणना कीजिए।

हल

अमोनियम क्लोराइड एक प्रबल अम्ल एवं दुर्बल क्षारक से बना लवण है तथा इनका जल-अपघटन स्थिरांक

$K_h = K_w/K_b = 1 \times 10^{-14}/(1.77 \times 10^{-5})$
$= 5.65 \times 10^{-10}$

जल अपघटन की मात्रा की गणना निम्नलिखित समीकरण से की जा सकती है :

$K_h = (ch^2)/(1 - h) = (0.04\ h^2)/(1 - h) = 5.65 \times 10^{-10}$ या $h = 1.19 \times 10^{-4}$

तथा

$[H^+] = c \times 1.19 \times 10^{-4} = 0.04 \times 1.19 \times 10^{-4}$ M
$= 4.76 \times 10^{-6}$ M या pH = 5.32

उपरोक्त से स्पष्ट है कि 'h' बहुत ही कम है तथा हम सरलीकृत समीकरणों द्वारा जल अपघटन की मात्रा एवं विलयन के pH मान की गणना कर सकते हैं।

$h = (K_h/c)^{1/2} = (5.65 \times 10^{-10}/0.04)^{½} = 1.19 \times 10^{-4}$

तथा $pH = 7.0 - ½ (\log c + pK_b)$

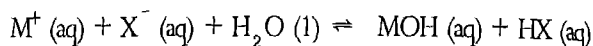
$= 7 - \frac{1}{2} \{\log (0.04) - \log (1.77 \times 10^{-5})\}$

$= 7 - \frac{1}{2} (-1.40 + 4.76) = 5.32$

यह स्पष्ट है कि pH मान 7 से कम है तथा यह पहले ही बताया जा चुका है कि प्रबल अम्ल एवं दुर्बल क्षारक से बने लवण का विलयन अम्लीय होता है।

8.2.10 दुर्बल अम्लों एवं दुर्बल क्षारकों से बने लवण

अब हम दुर्बल अम्ल HX एवं दुर्बल क्षारक MOH से बने लवण MX के जल अपघटन स्थिरांक की गणना करेंगे। यह लवण जलीय विलयन में पूर्ण रूप से अपने आयनों में वियोजित हो जाता है तथा इसके दोनों आयनों का जल में जल अपघटन निम्नलिखित अभिक्रियाओं द्वारा होता है।

$$M^+ (aq) + X^- (aq) + H_2O (l) \rightleftharpoons MOH (aq) + HX (aq)$$

यह मानते हुए कि तनु विलयन में जल की सान्द्रता स्थिर होती है उपरोक्त अभिक्रिया में जल अपघटन स्थिरांक का मान निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

$K_h = \{[MOH][HX]\} / \{[M^+][X^-]\}$

उपरोक्त समीकरण के दाएं पक्ष में अंश एवं हर में $[H^+][OH^-]$ से गुणा करने पर

$$K_h = \frac{[MOH][HX][H^+][OH^-]}{[M^+][X^-][H^+][OH^-]}$$

$$\text{या } K_h = Kw/(Ka \times Kb) \quad (8.24)$$

उपरोक्त समीकरण दर्शाती है कि दुर्बल अम्ल एवं दुर्बल क्षारक से बने लवण का जल अपघटन स्थिरांक जल के आयनिक गुणनफल एवं अम्ल तथा क्षारक के आयनन स्थिरांक के गुणनफल का अनुपात है। यदि लवण की सान्द्रता 'C' हो एवं 'h' इसका जल अपघटन स्थिरांक हो तो साम्यावस्था पर विभिन्न स्पीशीज की सान्द्रताएं निम्नलिखित समीकरणों द्वारा व्यक्त की जा सकती हैं।

$[MOH] = [HX] = Ch$ तथा $[M^+] = [X^-] = c (1-h)$

$$\text{अतः } K_h = \frac{(Ch)^2}{\{C(1-h)\}^2} = \left\{\frac{h}{(1-h)}\right\}^2$$

$$\text{या } \frac{h}{(1-h)} = (K_h)^{1/2} \quad (8.25)$$

$$\text{या } h = K_h^{1/2}/(1 + K_h^{1/2}) \quad (8.26)$$

स्पष्ट है कि जल अपघटन की मात्रा लवण की सान्द्रता पर निर्भर नहीं है तथा जल अपघटन स्थिरांक के वर्गमूल से समीकरण (8.26) द्वारा संबंधित है।

अम्ल HX के आयनन स्थिरांक के समीकरण का प्रयोग करते हुए विलयन के लिए हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता की गणना की जा सकती है।

$K_a = [H^+][X^-]/[HX]$

या $[H^+] = K_a [HX]/[X^-] = K_a \{(ch)/(c(1-h)\}$

$= K_a (h/(1-h))$ या

$$pH = -\log[H^+] = -\log K_a - \log(h) + \log(1-h) \quad (8.27a)$$
$$= pK_a - \log(h) + \log(1-h)$$

यदि K_h न्यून है तो 'h' भी न्यून होगा तथा $h \sim (K_h)^{1/2}$ तथा $(1-h) \sim 1$ तब

$$pH = pK_a - \log(h) = pK_a - \{\log(K_h)^{1/2}\}$$
$$= \tfrac{1}{2}\{pK_w + pK_a - pK_b\} \quad (8.27b)$$

तथा 298K पर

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}(pK_a - pK_b) \quad (8.27c)$$

समीकरण (8.27C) से स्पष्ट है कि विलयन का pH, pK_a एवं pK_b के अन्तर पर निर्भर करता है। यदि यह धनात्मक है तो विलयन का pH 7 से अधिक होगा परन्तु यदि यह ऋणात्मक है तो pH 7 से कम होगा।

उदाहरण 8.16

ऐसीटिक अम्ल के pK_a एवं अमोनियम हाइड्रॉक्साइड के pK_b के मान क्रमशः 4.76 एवं 4.75 है। 298K पर अमोनियम ऐसीटेट के जल अपघटन स्थिरांक जल अपघटन की मात्रा एवं इसके (अ) 0.01M एवं (ब) 0.04M विलयनों के pH मान की गणना कीजिए।

हल

अम्ल एवं क्षारक के pK's मान से उनके आयनन स्थिरांकों की गणना की जा सकती है।

$K_a = \text{antilog}(-pK_a) = 10^{-4.76} = 1.74 \times 10^{-5}$,
$K_b = \text{antilog}(-pK_b) = 10^{-4.75} = 1.77 \times 10^{-5}$ तथा

$$K_h = \frac{Kw}{(Ka \times Kb)} \text{ या 298 पर}$$

$$K_h = \frac{10^{-14}}{(1.74\times10^{-5})\times(1.77\times10^{-5})} = 3.25\times10^{-5}$$

स्पष्ट है कि K_h का मान बहुत कम है इसलिए,
$h = (K_h)^{1/2} = (3.25\times10^{-5})^{1/2} = 5.7\times10^{-3}$
तथा समीकरण (8.27C) का प्रयोग करने पर

$$pH = 7 - \frac{1}{2}(4.76 - 4.75) = 7.005$$

यह पहले ही कहा जा चुका है कि जल अपघटन की मात्रा एवं pH सान्द्रता पर निर्भर नहीं है, इसलिए (अ) तथा (ब) दोनों के लिए उत्तर 7.005 होगा।

उदाहरण 8.17

298K पर 0.02M अमोनियम सायनाइड विलयन के pH तथा जल अपघटन स्थिरांक की गणना कीजिए। सारणी 8.1 एवं 8.3 से आवश्क मान प्राप्त किए जा सकते हैं।

हल

जल अपघटन स्थिरांक, $K_h = \dfrac{K_w}{(K_a K_b)}$

सारणी 8.1 एवं 8.3 से K_a तथा K_b का मान रखने पर

$$K_h = \frac{10^{-14}}{(4.99\times10^{-10})\times(1.77\times10^{-5})} = 1.132$$

तथा $(K_h)^{1/2} = 1.06$

इस प्रकार देखा जा सकता है कि K_h का मान न्यून नहीं है इसलिए 'h' का मान ज्ञात करने के लिए हम निम्नलिखित समीकरण का उपयोग करते हैं।

$h = (K_h)^{1/2}/(1+K_h^{1/2}) = 106/206 = 0.51$ तथा

$$pH = pK_a - \log(h) + \log(1-h)$$
$$= -\log(4.99\times10^{-10}) - \log(0.51) + \log(1-0.51)$$
$$= 9.30$$

8.3 अम्ल क्षारक अनुमापन में सूचकों का उपयोग

अम्ल एवं क्षारक के मध्य अभिक्रिया उदासीनीकरण कहलाती है। यह बहुत तीव्र प्रक्रिया है तथा उदासीनीकरण अभिक्रिया का साम्यावस्था स्थिरांक इतना अधिक होता है कि यह लगभग पूर्ण हो जाती है। यदि अम्ल या क्षारक में से किसी एक की सान्द्रता ज्ञात हो तो दूसरे की सान्द्रता ज्ञात करने के लिए अम्ल-क्षारक अनुमापन एक सरल एवं सुविधाजनक आयनात्मक विधि है। अम्ल या क्षारक के विलयन के ज्ञात आयतन को एक पिपेट (0.01mL से लेकर 500mL तक की विभिन्न आकार में उपलब्ध) द्वारा अनुमापन फ्लास्क में लिया जाता है। अनुमापन फ्लास्क के विलयन में लिटमस की तरह कोई सूचक विलयन मिलाते हैं तथा अब फ्लास्क में ब्यूरेट की सहायता से विभिन्न पदों में दूसरे विलयन का ज्ञात आयतन मिलाना शुरू करते हैं। सूचक के रंग में परिवर्तन (अंतिम बिन्दु) पर ब्यूरेट डाले गए द्रव का आयतन नोट कर लिया जाता है। यथार्थ आकलन के लिए यह आवश्यक है कि अन्तिम बिन्दु उदासीनीकरण अभिक्रिया में

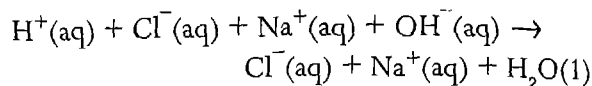
अम्ल तथा क्षारक के स्टाइकियोमेट्रीय मात्राओं के तुल्य बिन्दु का मेल खाए। हम जानते हैं कि अम्लीय माध्यम में लिटमस विलयन लाल रंग देता है, तथा क्षारीय माध्यम में नीला। कई दुर्बल कार्बनिक अम्ल सूचकों के रूप में कार्य कर सकते हैं यदि अआयनित अम्ल Hin एवं इसके ऋणायन अलग-अलग रंग के हों।

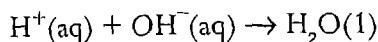
सूचक का रंग उसके संगत अम्ल के रंग तथा ऋणायन के रंग के बीच का होता है। मेथिल-ऑरेंज अम्लीय माध्यम में लाल रंग का तथा क्षारीय माध्यम में पीले रंग का होता है। उदासीनीकरण अभिक्रिया में तुल्य विन्दु के पास pH में अचानक परिवर्तन के परास पर सूचक का चयन निर्भर करता है। सारणी 8.5 में अम्लीय एवं क्षारीय माध्यमों में कुछ सामान्य सूचकों के रंग दिए गए हैं।

आगे के खंडों में हम विभिन्न प्रबलताओं के अम्लों एवं क्षारकों के मध्य उदासीनीकरण अभिक्रिया एवं इन अनुमापनों के लिए उपयुक्त सूचक के चयन का अध्ययन करेंगे।

8.3.1 प्रबल अम्ल का प्रबल क्षारक द्वारा अनुमापन

हमें ज्ञात है कि HCl एक प्रबल अम्ल तथा NaOH एक प्रबल क्षारक है। अब हम उनके 0.1M विलयनों के अनुमापन पर विचार करेंगे। एक अनुमापन फ्लास्क में पिपेट की सहायता से 0.1M HCl विलयन का 50mL लो। हम जानते हैं कि इस विलयन का pH 1 है तथा 50mL विलयन में $\frac{0.1 \times 50}{1000} = 50 \times 10^{-4}$ mol HCl है। यह जानते हुए कि प्रबल अम्ल एवं प्रबल क्षारक जलीय विलयन में पूर्ण रूप से वियोजित होते हैं, उदासीनीकरण प्रक्रिया को निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

$$H^+(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow Cl^-(aq) + Na^+(aq) + H_2O(1)$$

अभिक्रिया के स्टाइकियोमीट्रीयक अनुपात के अनुसार एक मोल अम्ल के उदासीनीकरण के लिए एक मोल क्षारक की आवश्यकता होती है। साथ ही यह देखा जा सकता है कि Cl^- एवं Na^+ अभिक्रिया में भाग नहीं लेते हैं तथा प्रबल अम्ल एवं प्रबल क्षारक के बीच वास्तविक उदासीनीकरण अभिक्रिया निम्नलिखित प्रकार से दिखाई जा सकती है।

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(1)$$

इसकी पुष्टि इस तथ्य से भी होती है कि सभी प्रबल अम्ल प्रबल क्षारक अभिक्रिया में उदासीनीकरण एन्थैलपी लगभग समान (-57.1 kJ mol^{-1}) होती है, तथा अभिक्रिया को उपरोक्त समीकरण द्वारा ही दर्शाया जाता है। आइए देखें कि अनुमापन फ्लास्क में लिए गए विलयनों में HCl के मोलों की संख्या एवं इसका pH उसमें NaOH विलयन डालने पर किस प्रकार परिवर्तित होता है। यदि 0.1M NaOH विलयन के V mL डालें तो यह 0.1M HCl के V mL को उदासीन करेगा, तथा बचे हुए (50-V)mL 0.1M HCl का आयतन तनुकृत होकर (50+V)mL हो जाएगा। इसलिए 50mL NaOH डालने तक किसी भी समय मिश्रण में अम्ल की मोलरता निम्नलिखित समीकरण द्वारा दर्शाई जाएगी।

$$\text{HCl की मोलरता} = \left(\frac{50-V}{50+V}\right) 0.1M = [H^+]$$

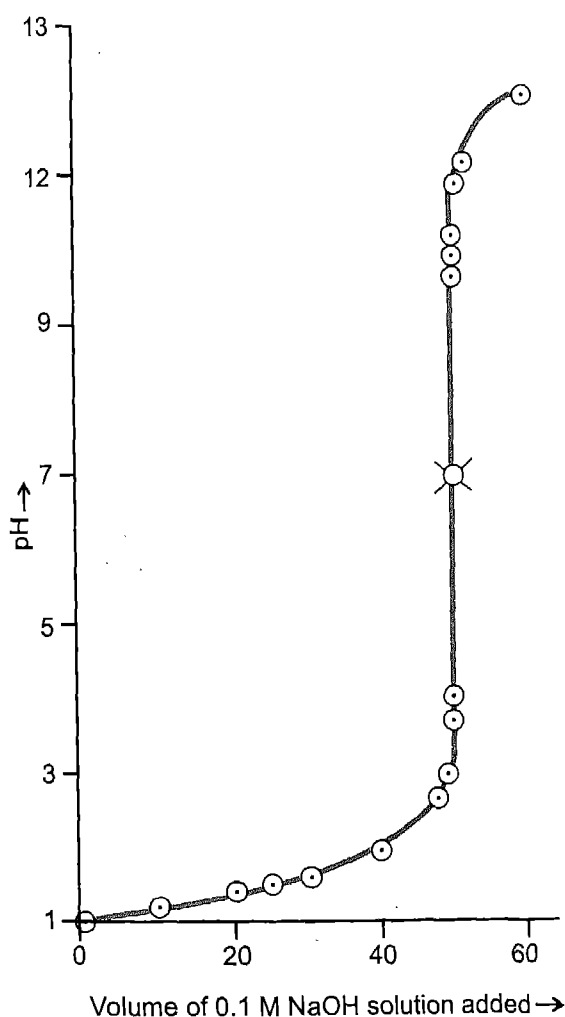
इसलिए हाइड्रोजन आयन की ज्ञात सान्द्रता से हम विलयन का pH ज्ञात कर सकते हैं। तालिका 8.6 में इस प्रकार की गई गणना द्वारा प्राप्त pH मान दिए गए हैं। 0.1M NaOH का 50 mL विलयन डाल देने पर अम्ल

सारणी 8.5 विभिन्न pH परास में कुछ सामान्य सूचकों के रंग

सूचक	रंग	pH	pH	रंग
मेथिल-ऑरेंज	लाल	<3.1	>4.5	पीला
ब्रोमोक्रिसॉल ग्रीन	पीला	<3.8	>4.6	नीला
मेथिल रेड	गुलाबी	<4.2	>6.2	पीला
ब्रोमोक्रिसॉल पर्पिल	पीला	<5	>6.8	नीला लोहित
ब्रोमोथाईमॉल ब्लू	नारंगी	<6.0	>7.5	नीला
फिनॉलफ्थैलीन	रंगहीन	<8.3	>10	गुलाबी
थाइमालथैलीन	रंगहीन	<9.3	>10.5	नीला

पूरी तरह से उदासीन होता जाता है तथा इसका pH 7.0 हो जाता है। अब NaOH विलयन की और मात्रा डालने पर (V-50) ml 0.1M NaOH तनुकृत होकर (50+V) ml हो पाएगा तथा विलयन में NaOH एवं हाइड्रॉक्सिल आयन की सान्द्रता

$$[NaOH] = [OH^-] = \frac{(V-50)0.1}{(50+V)} \text{ M होगी।}$$

हाइड्रॉक्सिल आयन सान्द्रता से हम हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता एवं pH की गणना कर सकते हैं। चित्र 8.4 में सोडियम हाइड्रॉक्साइड के डाले गए विलयन के आयतन

चित्र 8.4 : 50 ml 0.1M HCl विलयन का 0.1M NaOH विलयन द्वारा अनुमापन के लिए pH अनुमापन वक्र। तुल्य बिन्दु के पास pH की एकाएक दी हुई तीव्र वृद्धि नोट कीजिए।

एवं आकलन किए गए pH मान को आरेखित किया गया है। इस आरेख को pH अनुमापन वक्र कहते हैं तथा इसके कई रोचक लक्षण हैं। यह देखा जा सकता है कि क्षारक विलयन के 49.9 ml डालने तक विलयन का pH धीरे-धीरे केवल 1 से 4 तक परिवर्तन होता है।

49.9 ml के बाद, 0.1mL क्षार डालते ही pH का परिवर्तन 4 से 7 हो जाता है तथा अम्ल एवं क्षारक से बने NaCl लवण का विलयन 0.05 M होता है। यह भी देखा जा सकता है कि 0.05 mL NaOH का विलयन और डालते ही pH 7 से 9.7 तक पहुंच जाता है।

तुल्य बिंदु के पास विलयन के pH के मान में एकाएक वृद्धि होती है अतः इस वृद्धि के परास में कई अनेक सूचकों के रंग में परिवर्तन होता है। इसलिए अन्तिम बिन्दु ज्ञात करने के लिए ये सभी सूचक प्रयुक्त किए जा सकते हैं। इस प्रकार मेथिल-औरेंज, मेथिल रेड एवं फिनाल्फ्थैलीन सदृश कई सूचक अन्तिम बिन्दु, जो तुल्य बिन्दु के संपाती होता है, ज्ञात करने के लिए प्रयुक्त किए जाते हैं। एक ही सूचक के साथ अम्ल या क्षारक में से किसी को भी टाइट्रेट (Titrate जिस विलयन का अनुमापन करना है) अथवा टाइट्रेन्ट (Titrant) जिस विलयन से अनुमापन करना है, के रूप में प्रयुक्त किया जा सकता है। तुल्य बिन्दु के आधार पर M_a मोलरता के V_a आयतन अम्ल को उदासीन करने के लिए आवश्यक M_b मोलरता के V_b आयतन क्षारक का आकलन कर सकते हैं। अभिक्रिया की स्टाइकियोमीट्री के अनुसार 1 मोल अम्ल को उदासीन करने के लिए 1 मोल क्षारक की आवश्यकता पड़ती है। M मोलरता के V ml विलयन में उपस्थित मोलों की संख्या $\frac{MV}{1000}$ होती है। इसलिए

$$\frac{M_a V_a}{1000} = \frac{M_b V_b}{1000} \text{ या } M_a V_a = M_b V_b \qquad (8.28a)$$

यदि समीकरण (8.28a) के चार में से तीन राशियाँ हमें ज्ञात हों तो चौथी राशि की गणना की जा सकती हैं। यह विधि काफी सरल है तथा 0.1% तक यथार्थ है। यदि अम्ल की क्षारकता n_a एवं क्षारक की अम्लता n_b हो तो उदासीनीकरण अभिक्रिया की स्टाइकियोमीट्री में संशोधन हो जाता है एवं सुधार निम्नलिखित समीकरण द्वारा लिखा जाता है।

$$n_a M_a V_a = n_b M_b V_b \qquad (8.28b)$$

सारणी 8.6 0.1M NaOH विलयन का 50 ml 1M Hcl विलयन द्वारा अनुमापन में विभिन्न राशियों के मान

डाला गया v(NaOH) mL	$[HCl]=[H^+]=\left(\frac{50-v}{50+v}\right)0.1M$	$[NaOH]=[OH^-]=\left(\frac{v-50}{50+v}\right)0.1M$	$[H^+]$ विलयन में	विलयन का pH
0.0 ml	0.1000		0.1 M	1.00
10.0	0.0667		0.0667	1.18
20.0	0.0429		0.0429	1.39
25.0	0.0333		0.0333	1.48
30.0	0.0250		0.0250	1.60
40.0	0.0111		0.0111	1.96
48.0	0.0022		0.0022	2.69
49.0	0.0010		0.0010	3.00
49.8	0.0002		0.0002	3.70
49.9	0.0001		0.0001	4.00
50.0		0.05M NaCl	10^{-7}	7.00
50.05		0.5×10^{-4} NaOH	2×10^{-10}	9.70
50.10		1×10^{-4}	10^{-10}	10.00
50.20		2×10^{-4}	5×10^{-11}	10.30
51.00		1×10^{-3}	1×10^{-11}	11.00
52.00		2×10^{-3}	5×10^{-12}	11.30

इस प्रकार यदि हम सल्फ्यूरिक अम्ल या ऑक्सेलिक अम्ल का अनुमापन सोडियम हाइड्रॉक्साइड द्वारा करें तो अम्ल की क्षारकता दो एवं क्षारक की अम्लता एक होने के कारण समीकरण (8.28b) निम्नांकित होगी।

$$2\,M_aV_a = M_bV_b$$

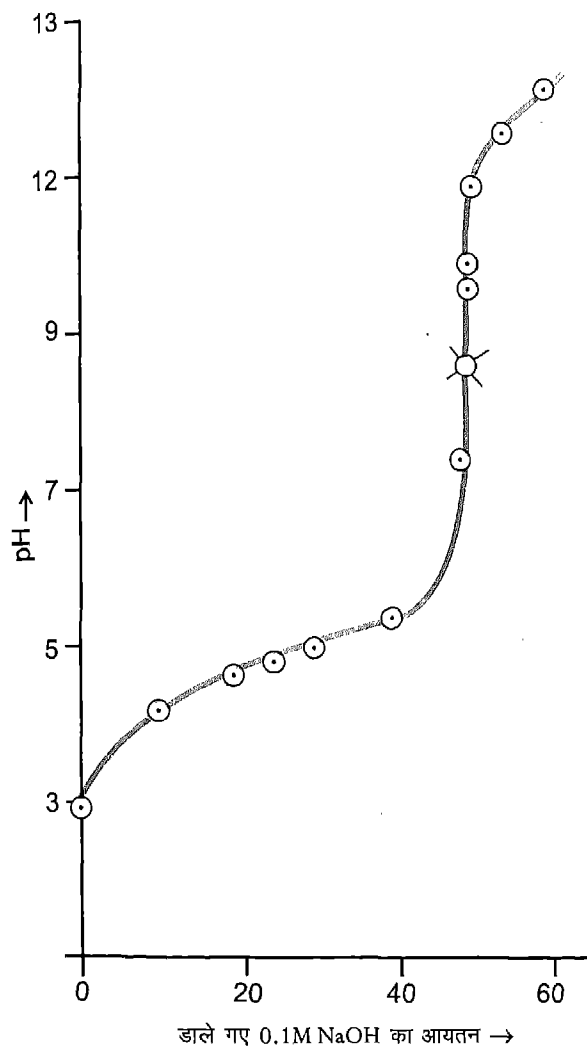
इसी प्रकार बेरियम हाइड्रॉक्साइड की अम्लता 2 है तथा यह जब एक क्षारकीय अम्ल (जैसे HCl) द्वारा अनुमापित होता है तो समीकरण निम्नलिखित होगी

$$M_aV_a = 2\,M_bV_b$$

8.3.2 दुर्बल अम्लों एवं दुर्बल क्षारकों का अनुमापन

चित्र 8.5 में एक प्रबल क्षारक (सोडियम हाइड्रॉक्साइड) एवं एक दुर्बल अम्ल (ऐसीटिक अम्ल) का अनुमापन pH वक्र दिखाया गया हैं जैसाकि उपखंड 8.2.6 में दिखाया गया है। क्षारक की विभिन्न मात्राओं को डालने पर pH के मान की गणना ऐसीटिक अम्ल एवं सोडियम ऐसीटेट की ज्ञात सान्द्रताओं से की जा सकती है। यह देखा जा सकता है कि केवल तुल्य बिंदु के पास की pH मान 7.46 से बढ़कर एकाएक 10.00 हो जाता है। इसलिए केवल फिनाफ्थैलीन ही उपयुक्त सूचक के रूप में प्रयुक्त हो सकता है।

इसी प्रकार एक प्रबल अम्ल एवं दुर्बल क्षारक का pH अनुमापन वक्र चित्र 8.6 में दिखाया गया है। इसमें तुल्य बिन्दु पर pH परिवर्तन 6.55 से 4.00 है। यहाँ केवल मेथिल रेड ही सूचक के रूप में प्रयुक्त किया जा सकता है। यह ध्यान देने योग्य है कि दुर्बल अम्ल एवं दुर्बल क्षारक के अनुमापन में कोई भी सूचक उपयुक्त नहीं होता है।

यदि हम डाले गए HCl विलयन के आयतन एवं pH के बीच आलेख खीचें तो हम देखते हैं कि आशा के अनुरूप (चित्र 8.6) विलयन का pH घटता हैं प्रारम्भ में pH बहुत तेजी से घटता है क्योंकि मुक्त हाइड्रॉक्सिल आयन घटने लगते हैं। इसके बाद, सम अमोनियम आयन की उपस्थिति के कारण अमोनियम हाइड्रॉक्साइड का आयनन घटता है तथा 50% उदासीनीकरण पर $pH = pK_w - pK_b = 9.25$ हो जाता है। 50.05 mL अम्ल डालने पर प्राप्त तुल्य बिन्दु पर pH घटकर 4.30 हो जाता है। यह स्पष्ट है कि यहाँ मेथिल औरेंज या मेथिल

चित्र 8.5 : 50 ml 0.1M ऐसीटिक अम्ल का 0.1M NaOH द्वारा अनुमापन का pH वक्र।

चित्र 8.6 : 50 ml 0.1M NH_4OH का 0.1M HCl द्वारा अनुमापन का pH वक्र।

रेड का सूचक के रूप में उपयोग करना उपयुक्त है। यह भी देखा जा सकता है कि इस अनुमापन में फिनाल्फ्थैलीन उपयुक्त सूचक नहीं हो सकता है। क्योंकि अन्तिम बिन्दु एवं साम्य बिंदु संपाती नहीं है। बहुत ही दुर्बल क्षारक का प्रबल अम्ल के साथ अनुमापन इसके लवण के जल अपघटन के कारण एंव ऐसे उपयुक्त सूचक के अभाव के कारण संभव नहीं है जिसका अन्तिम बिन्दु एवं तुल्य बिन्दु सम्पाती हो। इसी प्रकार कोई भी ऐसा उपयुक्त सूचक नहीं है जो दुर्बल अम्ल एवं दुर्बल क्षारक अथवा दुर्बल क्षारक एवं दुर्बल अम्ल के अनुमापन में सक्षम हो।

उदाहरण 8.18

एक विलयन विभिन्न सूचकों के साथ निम्नलिखित रंग देता है : मेथिल-औरेंज – पीला, मेथिल रेड – पीला, तथा ब्रोमोथा-इमॉल ब्लू – नारंगी : विलयन का pH क्या है?

हल

मेथिल-औरेंज का रंग दर्शाता है कि pH> 4.5 है, मेथिल रेड का रंग दर्शाता है कि pH> 6.0 है तथा ब्रोमोथाइमॉल ब्लू में रंग दर्शाता है कि pH< 6.3 इसलिए विलयन का pH 6.0 तथा 6.3 के बीच है।

उदाहरण 8.19

निम्नलिखित अम्ल-क्षारक अनुमापन में कौन सा सूचक उपयुक्त होगा। (अ) HCOOH–NaOH (ब) HBr–KOH (स) HNO_3 – NH_4OH

हल

(अ) दुर्बल अम्ल (HCOOH) का प्रबल क्षारक (NaOH) के साथ अनुमापन में फिनाल्फथैलीन एवं थाइमॉलथैलीन उपयुक्त सूचक है।

(ब) प्रबल अम्ल (HBr) का प्रबल क्षारक (KOH) के साथ अनुमापन में ब्रोमोथाइमॉल ब्लू, फिनाल्फथैलीन मेथिल औरेंज एवं थाइमोलथैलीन जैसे सभी सूचक उपयुक्त हैं।

(स) दुर्बल क्षारक (NH_4OH) का प्रबल अम्ल HNO_3 के साथ अनुमापन में मेथिल-औरेंज, ब्रोमोक्रिसॉल ग्रीन एवं मेथिल रेड उपयुक्त सूचक है। आप चित्र 8.4 से 8.6 एवं सारणी 8.5 से भी उत्तर पा सकते हैं।

8.4 बफ़र विलयन

शरीर में उपस्थित कई तरल उदाहरणार्थ, रक्त या मूत्र के निश्चित pH होते हैं तथा इनके pH में परिवर्तन शरीर के ठीक से काम न करने (malfunctioning) का सूचक है। कई रसायनिक एवं जैविक अभिक्रियाओं में भी pH का नियंत्रण बहुत महत्वपूर्ण होता है। कई औषधीय एवं प्रसाधनीय (cosmetic) रासायनिक संगटकों को भी (formulation) किसी विशेष pH पर रखा एवं शरीर में प्रविष्ठ कराया जाता है। ऐसे विलयन जिनका pH तनु करने अथवा अम्ल या क्षारक की थोड़ी सी मात्रा मिलाने के बाद भी अपरिवर्तित रहता है "बफर विलयन" कहलाते हैं। चित्र 8.4 व 8.6 में देखा जा सकता है कि अनुमापन वक्र का कुछ भाग समतल अर्थात् अनुामपन निकाय का pH अम्ल या क्षारक डालने पर भी थोड़ा सा परिवर्तन होता है। वक्र के इस भाग में साधारणतया अम्ल तथा लवण या क्षारक एवं लवण के मिश्रण होते हैं। प्रबल अम्ल (HCl) का विलयन जिसकी सांद्रता (~ 0.1M) बफर का काम करता है (चित्र 8.4)। यहाँ अम्ल पूर्ण रूपेण वियोजित है तथा सभी हाइड्रोजन आयन स्वतंत्र अवस्था में उपस्थित हैं। अम्ल का आधा भाग उदासीन होने पर भी अर्थात् उसकी सान्द्रता 0.05 से कम हो जाने पर भी प्रारम्भिक pH में केवल 0.3 की ही वृद्धि होती है। यही बात प्रबल क्षारक के लिए भी सत्य है जिसका विलयन उच्च pH, जो अब NaOH के तनुविलयन में कुछ लवणों की उपस्थिति के संगत है, पर बफर का कार्य करता है। (चित्र 8.4 तथा 8.5 में अनुमापन वक्रों के अंतिम हिस्सों को देखें) अब हम देखेंगे कि एक ज्ञात pH का बफर विलयन अम्ल के pK_a तथा क्षारक के pK_b के ज्ञात मान – तथा लवण एवं अम्ल या लवण एवं क्षारक के अनुपात पर नियंत्रण रखकर बनाया जा सकता है। ऐसीटिक अम्ल एवं सोडियम ऐसीटेट के मिश्रण का pH लगभग 4.75 एवं अमोनियम क्लोराइड तथा अमोनियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण का pH लगभग 9.25 होता है। अब हम कुछ बफर विलयनों के बनाने तथा उनकी बफ़र क्रिया को समझने के सम्बंध में विचार करेंगे।

8.4.1 सोडियम ऐसीटेट एवं ऐसीटिक अम्ल का बफ़र विलयन

हम जानते हैं कि किसी अम्ल का आयनन स्थिरांक निम्नलिखित समीकरण द्वारा दर्शाया जाता है।

$$Ka = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}$$

दोनों तरफ का लघुगुणक लेने पर

$$pK_a = pH - \log\frac{[X^-]}{[HX]}$$

$$\text{or}\quad pH = pK_a + \log\frac{[X^-]}{[HX]} \qquad (8.29a)$$

राशि $\frac{[X^-]}{[HX]}$ मिश्रण में उपस्थित लवण एवं अम्ल के सान्द्रताओं का अनुपात है।

$$\text{इसलिए } pH = pKa + \log\frac{[\text{लवण}]}{[\text{अम्ल}]}$$

$$= 4.76 + \log\{[\text{लवण}]/[\text{अम्ल}]\}$$

(ऐसीटिक अम्ल के लिए $pKa = 4.76$)

उपरोक्त समीकरण (8.29b) हेन्डेर्सन-हासेलवाल्च समीकरण कहलाती है।

आइए, एक बफर विलयन पर विचार करें जिसके 100 mL में ऐसीटिक अम्ल तथा सोडियम ऐसीटेट प्रत्येक की सांद्रता 0.05M है। यदि इनके सान्द्रता को उपरोक्त समीकरण में रखा जाए तो

$$pH = 4.76 + \log\{0.05/0.05\} = 4.76$$

इस विलयन में ऐसीटिक अम्ल एवं सोडियम ऐसीटेट, प्रत्येक के 50×10^{-4}([0.05×100]/1000) मोल होते हैं। 0.1M NaOH का 1mL डालने का अर्थ 1×10^{-4} मोल NaOH डालना है जो 1×10^{-4} मोल ऐसीटिक अम्ल को उदासीन करके 1×10^{-4} मोल सोडियम ऐसीटेट बनाता है। इस प्रकार अब

$[NaAc] = \{(50 + 1) \times 10^{-4}\}\ 1000/V\ M$ तथा

$[HAc] = \{(50 - 1) \times 10^{-4}\}\ 1000/V\ M$

यहां V अम्ल या क्षारक डालने के बाद विलयन का कुल आयतन है तथा जब हम उनकी सान्द्रताओं का अनुपात लेते हैं तो $\dfrac{(10^{-4}\times1000M)}{V}$ निरस्त हो जाता है।

तब $pH = 4.76 + \log\left(\dfrac{49}{51}\right) = 4.76 - 0.02 = 4.74$

उदाहरण 8.20

0.1M HAc का कितना आयतन 0.2M NaAc के 50 ml में डाला जाए कि pH 4.91 का बफ़र विलयन बन जाए।

हल

pH = pKa+log ([लवण]/[अम्ल])

या 4.91 = 4.76+log ([लवण]/[अम्ल])

$$\frac{\text{लवण के मोलो की संख्या}}{\text{अम्ल के मोलों की संख्या}} = \frac{[NaAc]}{[HAc]} =$$

antilog (4.91 – 4.76) = 1.41

दिए गए विलयन में NaAc के मोलों की संख्या
= (0.2 × 50)/1000
आवश्यक अम्ल के मोलों की संख्या
= (0.1× V)/1000
इसलिए V = (0.2×50)/(1.41×0.1) = 70.92mL
0.1M ऐसीटिक अम्ल का आवश्यक आयतन 70.92mL है।

उदाहरण 8.21

फार्मिक अम्ल का आयनन स्थिरांक 1.8×10^{-4} है। किस pH के निकट सोडियम फार्मेट के साथ इसका मिश्रण उच्च क्षमता (Capacity) वाला बफर विलयन देगा? pH 4.25 के बफर विलयन में सोडियम फार्मेट एवं फार्मिक अम्ल के अनुपात की गणना कीजिए।

हल

अम्ल या क्षारक के मोलों की संख्या के साथ pH में परिवर्तन की दर को बफर क्षमता (Buffer Capacity) कहते हैं। इस प्रकार बफर क्षमता $= \dfrac{dpH}{dn_{\text{अम्ल या क्षार}}}$

यह देखा गया है कि किसी बफ़र की बफ़र क्षमता अम्ल के pKa के आस-पास अधिकतम होती है (जब लवण एवं अम्ल के मोलों की संख्या स्थिर हो) इसमें

$pKa = -\log(1.8\times10^{-4}) = 3.74$ यह उच्च क्षमता के बफ़र का pH है। 4.25 pH का बफ़र विलयन प्राप्त करने के लिए $\log\dfrac{[\text{लवण}]}{[\text{अम्ल}]} = pH - pKa = 4.25 - 3.74$ या

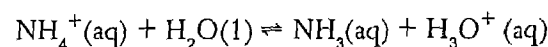
[लवण]/[अम्ल] = antilog (0.51) = 3.24

8.4.2 क्षारीय बफ़र विलयन ($NH_4Cl + NH_4OH$)

हम अमोनियम क्लोराइड एवं अमोनियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण के विषय में दो प्रकार से सोच सकते हैं।

$NH_4OH(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$

या हम संयुग्मी अम्ल NH_4^+ लेकर अभिक्रिया को निम्नानुसार लिख सकते हैं।

$NH_4^+(aq) + H_2O(1) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$

pH की गणना करने के लिए हम इस समीकरण को निम्न रूप से व्यवस्थित कर सकते हैं –

$$[H^+(aq)] = K_a\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

दोनों पक्षों का गुणात्मक लघुगुणक लेने पर

$$pH = pK_a - \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

यह ध्यान रखना चाहिए कि $pK_a + pK_b = 14$ तथा NH_4^+

NH_4^+ के लिए pKa = 4.75

$pKb = 9.25$

इसलिए $pH = 9.25 - \log\dfrac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$

या $pH = 9.25 + \log\dfrac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$

या $\quad pH = 9.25 + \log \frac{[\text{क्षारक}]}{[\text{संयुग्मी अम्ल}]}$

यह ध्यान करने योग्य है कि उच्चतम बफर क्षमता लगभग 9.25 होनी चाहिए तथा अमोनिया की सान्द्रता, अमोनियम हाइड्रॉक्साइड की सान्द्रता होगी।

उदाहरण 8.22

pH 8.65 तथा pH 10 का बफर विलयन प्राप्त करने के लिए 0.2M अमोनियम क्लोराइड विलयन के 30mL में 0.3M अमोनियम हाइड्रॉक्साइड का कितना आयतन मिलाना चाहिए NH_4OH के लिए pKb = 9.25

हल

$pH = pKb + \log \{[NH_4OH]/[NH_4^+]\}$

या $[NH_4OH]/[NH_4^+]$ = antilog (pH–pKb)

किन्तु $[NH_4^+] = [NH_4Cl]$ तथा

pH 8.65 के लिए, $[NH_4OH]/[NH_4Cl]$ =

antilog (8.65 – 9.25) = antilog (-0.60) = 0.25

या $[NH_4OH]/[NH_4Cl] = \{0.3 \times V/1000\}/\{0.2\times30/1000\} = 0.25$

इसलिए V = 5.02 mL

इसी प्रकार pH 10 के लिए हम पाते हैं

$\{0.3\times V/1000\}/\{0.2\times30/1000\}$ = antilog (10-9.25)

इसलिए V = 12.94 mL.

8.5 अल्पविलेय लवणों की विलेयता साम्यावस्था

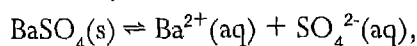
हमें ज्ञात है कि आयनिक ठोसों की जल में विलेयता बहुत रहती है। इनमें से कुछ तो इतने अधिक विलेय हैं कि वे प्रकृति में आर्द्रताग्राही होते हैं तथा वायुमंडल से जल वाष्प शोषित कर लेते हैं। कुछ अन्य की विलेयता इतनी कम है कि इन्हें सामान्य भाषा में अविलेय कहते हैं। विलेयता कई बातों पर निर्भर करती है जिनमें से मुख्य (i) लवण की जालक ऊष्मा (lattice energy) तथा (ii) जलीय विलयन में आयनों के जल योजित (hydrated) होने की सीमा है। प्रत्येक लवण की अपनी विशिष्ट विलेयता होती है तथा यह ताप पर निर्भर करता है। हम इन लवणों को उनकी विलेयता के आधार पर तीन वर्गों में वर्गीकृत करते हैं।

वर्ग I	विलेय	विलेयता > 0.1M
वर्ग II	कुछ कम विलेय	0.01< विलेयता <0.1M
वर्ग III	अल्प विलेय	विलेयता < 0.01M

अब हम अल्प विलेय आयनिक लवण तथा इसके संतृप्त जलीय विलयन के बीच साम्यावस्था पर विचार करेंगे।

8.5.1 विलेयता गुणनफल स्थिरांक

आइए बेरियम सल्फेट सदृश ठोस लवण जो उसके संतृप्त जलीय विलयन के सम्पर्क में है पर विचार करें। यदि विलयन प्रक्रिया को निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जाए :

$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$,

तो साम्यावस्था स्थिरांक निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

$K = \{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]\}/[BaSO_4]$

शुद्ध ठोस पदार्थ की सान्द्रता स्थिर होती है।

अतः $K[BaSO_4] = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{sp}$ [8.30]

K_{sp} को विलेयता गुणनफल स्थिरांक या विलेयता गुणनफल कहते हैं। समीकरण (8.30) में K_{sp} का प्रायोगिक मान 298 K पर 1.1×10^{-10} है। इसका अर्थ है कि ठोस बेरियम सल्फेट, जो अपने संतृप्त विलयन के साथ साम्यावस्था में है, के लिए बेरियम तथा सल्फेट आयनों की सान्द्रताओं का गुणनफल उसके विलेयता गुणनफल स्थिरांक के तुल्य होता है। इन दोनों आयनों की सान्द्रता बेरियम सल्फेट की मोलर विलेयता के बराबर होगी। यदि मोलर विलएता 'S' हो तो

$1.1\times10^{-10} = (S)(S) = S^2$ या $S = 1.05\times10^{-5}$

इस प्रकार बेरियम सल्फेट की मोलर विलेयता 1.05×10^{-5} mol L^{-1} होगी।

कोई लवण वियोजन के फलस्वरूप भिन्न-भिन्न आवेशों वाले दो या दो से अधिक ऋणायन या धनायन दे सकता है। उदाहरण के लिए आइए हम जर्कोनियम फॉस्फेट $(Zr^{4+})_3(PO_4^{3-})_4$ सदृश लवण पर विचार करें जो (4+) आवेश वाले तीन जर्कोनियम धनायनों एवं (3-) आवेश वाले 4 फास्फेट ऋणायनों में वियोजित होता है। यदि जर्कोनियम फास्फेट की मोलर विलेयता 'S' हो तो इस यौगिक के स्टाइकियोमीट्रीय अनुपात

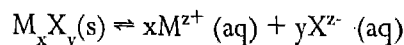
$[Zr^{4+}] = 3S$ तथा $[PO_4^{3-}] = 4S$ तथा $K_{sp} = (3S)^3 . (4S)^4 = 3^3 \times 4^4 (S)^7 = 6912 (S)^7$

सारणी 8.7 : 298K पर कुछ सामान्य आयनिक लवणों के विलेयता गुणनफल स्थिरांक, K_{sp} के मान

लवण का नाम	सूत्र	K_{sp}
सिल्वर ब्रोमाइड	$AgBr$	5.0×10^{-13}
सिल्वर कार्बोनेट	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}
सिल्वर क्रोमेट	Ag_2CrO_4	1.1×10^{-12}
सिल्वर क्लोराइड	$AgCl$	1.8×10^{-10}
सिल्वर आयोडाइड	AgI	8.3×10^{-17}
सिल्वर सल्फेट	Ag_2SO_4	1.4×10^{-5}
ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड	$Al(OH)_3$	1.3×10^{-33}
बेरियम क्रोमेट	$BaCrO_4$	1.2×10^{-10}
बेरियम फ्लुओराइड	BaF_2	1.0×10^{-6}
बेरियम सल्फेट	$BaSO_4$	1.1×10^{-10}
कैल्सियम कार्बोनेट	$CaCO_3$	2.8×10^{-9}
कैल्सियम फ्लुओराइड	CaF_2	5.3×10^{-9}
कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड	$Ca(OH)_2$	5.5×10^{-6}
कैल्सियम ऑक्ज़ेलेट	CaC_2O_4	4.0×10^{-9}
कैल्सियम सल्फेट	$CaSO_4$	9.1×10^{-6}
कैडमियम हाइड्रॉक्साइड	$Cd(OH)_2$	2.5×10^{-14}
कैडमियम सल्फाइड	CdS	8.0×10^{-27}
क्रोमिक हाइड्रॉक्साइड	$Cr(OH)_3$	6.3×10^{-31}
क्यूप्रस ब्रोमाइड	$CuBr$	5.3×10^{-9}
क्यूप्रिक कार्बोनेट	$CuCO_3$	1.4×10^{-10}
क्यूप्रस क्लोराइड	$CuCl$	1.7×10^{-6}
क्यूप्रिक हाइड्रॉक्साइड	$Cu(OH)_2$	2.2×10^{-20}
क्यूप्रस आयोडाइड	CuI	1.1×10^{-12}
क्यूप्रिक सल्फाइड	CuS	6.3×10^{-36}
फेरस कार्बोनेट	$FeCO_3$	3.2×10^{-11}
फेरस हाइड्रॉक्साइड	$Fe(OH)_2$	8.0×10^{-16}
फेरिक हाइड्रॉक्साइड	$Fe(OH)_3$	1.0×10^{-38}
फेरस सल्फाइड	FeS	6.3×10^{-18}
मरक्यूरस ब्रोमाइड	Hg_2Br_2	5.6×10^{-23}
मरक्यूरस क्लोराइड	Hg_2Cl_2	1.3×10^{-18}
मरक्यूरस आयोडाइड	Hg_2I_2	4.5×10^{-29}
मरक्यूरस सल्फेट	Hg_2SO_4	7.4×10^{-7}
मरक्यूरिक सल्फाइड	HgS	4.0×10^{-53}
मैग्नीशियम कार्बोनेट	$MgCO_3$	3.5×10^{-8}
मैग्नीशियम फ्लुओराइड	MgF_2	6.5×10^{-9}
मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड	$Mg(OH)_2$	1.8×10^{-11}
मैग्नीशियम ऑक्सेलेट	MgC_2O_4	7.0×10^{-7}
मैंगनीज कार्बोनेट	$MnCO_3$	1.8×10^{-11}
मैंगनीज सल्फाइड	MnS	2.5×10^{-13}
निकैल हाइड्रॉक्साइड	$Ni(OH)_2$	2.0×10^{-15}
निकैल सल्फाइड	NiS	4.7×10^{-5}
लेड ब्रोमाइड	$PbBr_2$	4.0×10^{-5}
लेड कार्बोनेट	$PbCO_3$	7.4×10^{-14}
लेड क्लोराइड	$PbCl_2$	1.6×10^{-5}
लेड फ्लुओराइड	PbF_2	7.7×10^{-8}
लेड हाइड्रॉक्साइड	$Pb(OH)_2$	1.2×10^{-15}
लेड आयोडाइड	PbI_2	7.1×10^{-9}
लेड सल्फेट	$PbSO_4$	1.6×10^{-8}
लेड सल्फाइड	PbS	8.0×10^{-28}
स्टेनस हाइड्रॉक्साइड	$Sn(OH)_2$	1.4×10^{-28}
स्टेनस सल्फाइड	SnS	1.0×10^{-25}
स्ट्रोन्शियम कार्बोनेट	$SrCO_3$	1.1×10^{-10}
स्ट्रोन्शियम फ्लुओराइड	SrF_2	2.5×10^{-9}
स्ट्रोन्शियम सल्फेट	$SrSO_4$	3.2×10^{-7}
थैलस ब्रोमाइड	$TlBr$	3.4×10^{-6}
थैलस क्लोराइड	$TlCl$	1.7×10^{-4}
थैलस आयोडाइड	TlI	6.5×10^{-8}
जिंक कार्बोनेट	$ZnCO_3$	1.4×10^{-11}
जिंक हाइड्रॉक्साइड	$Zn(OH)_2$	1.0×10^{-15}
जिंक सल्फाइड	ZnS	1.6×10^{-24}

या $S = (K_{sp}/6912)^{1/7}$

किसी ठोस लवण $M_x^{z+}X_y^{z-}$ जो अपने संतृप्त विलयन के साथ साम्यावस्था में है तथा जिसकी मोलर विलेयता 'S' है, को निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है :

$$M_xX_y(s) \rightleftharpoons xM^{z+}(aq) + yX^{z-}(aq)$$

तथा इसका विलेयता गुणनफल स्थिरांक निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है।

$$K_{sp} = [M^{z+}]^x [X^{z-}]^y = (xS)^x (yS)^y$$

$$= x^x \cdot y^y \cdot S^{(x+y)} \qquad (8.31)$$

$$\text{या } S^{(x+y)} = \frac{K_{sp}}{x^x \cdot y^y}$$

$$\text{इसलिए } S = \left(\frac{K_{sp}}{x^x \cdot y^y}\right)^{\frac{1}{x+y}} \qquad (8.32)$$

समीकरण (8.31) में जब एक या अधिक स्पीशीज की सान्द्रता उनकी साम्यावस्था सान्द्रता नहीं होती है तब K_{sp} को Q_{sp} से व्यक्त किया जाता है। (देखें इकाई 7) स्पष्ट है कि साम्यावस्था पर $K_{sp} = Q_{sp}$ किन्तु अन्य परिस्थितियों में यह अवक्षेपण या विलयन (dissolution) प्रक्रियाओं का संकेत देता है। सारणी 8.7 में 298K पर कुछ सामान्य लवणों के विलेयता गुणनफल स्थिरांकों के मान दिए गए हैं।

उदाहरण 8.23

सारणी 8.7 में दिए गए विलेयता गुणनफल स्थिरांकों की सहायता से $AgCl$, $Fe(OH)_3$, Hg_2Br_2 तथा Ag_2SO_4 की विलेयता ज्ञात कीजिए। प्रत्येक आयन की मोलरता एवं प्रत्येक लवण की विलेयता g/L में ज्ञात कीजिए।

हल

(i) $AgCl$ के लिए, $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$,

इसलिए $S/M = (1.8 \times 10^{-10})^{1/2} = 1.34 \times 10^{-5}$

$[Ag^+] = [Cl^-]$; $S = 1.34 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}

तथा 'S' का मान AgCl के लिए $g\ L^{-1}$ में
$= 1.34 \times 10^{-5}\ mol\ L^{-1} \times 143.35\ g\ mol^{-1}$
$= 1.92 \times 10^{-3}\ g\ L^{-1}$.

(ii) फेरिक हाइड्राक्साइड के लिए : $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-38}$ तथा
$S/M = (1.0 \times 10^{-38}/3^3)^{1/4}$; $S = 1.39 \times 10^{-10}$
$[Fe^{3+}] = 1.39 \times 10^{-10}\ mol\ L^{-1}$
तथा $[OH^-] = 3\ S = 4.17 \times 10^{-10}\ mol\ L^{-1}$
तथा $Fe\ (OH)_3$ के लिए $g\ L^{-1}$ में विलएता
$S = 1.39 \times 10^{-10}\ mol\ L^{-1} \times 106.85 g\ mol^{-1}$
$= 1.40 \times 10^{-8} g\ L^{-12}$

(iii) मरक्यूरस ब्रोमाइड के लिए,
$K_{sp} = 5.6 \times 10^{-23}$ किन्तु $Hg_2^{\ 2+}$ में मरक्यूरस आयन होता है अतः
$S/M = \{5.6 \times 10^{-23}\ (2)^2\}^{1/3}$; $S = 2.4 \times 10^{-8}$ मोल ली.$^{-1}$ तथा $g\ L^{-1}$ में
$S = 2.41 \times 10^{-8}\ mol\ L^{-1} \times 360.4 g\ mol^{-1}$
$= 8.68 \times 10^{-6} g\ L^{-1}$
$[Hg_2^{\ 2+}] = 2.41 \times 10^{-8}\ M, [Br^-] = 4.82 \times 10^{-8}\ M$

(iv) सिल्वर सफेट के लिए –
$K_{sp} = 1.4 \times 10^{-5}$ तथा
$S/M = \{1.4 \times 10^{-5} / 2^2\}^{1/3}$; $S = 1.52 \times 10^{-2}\ mol$
$Ag_2 So_4$ के लिए gL^{-1} में
$S = 1.52 \times 10^{-2}\ g\ mol^{-1} \times 311.8\ g\ mol^{-1}$
$= 4.74\ g\ L^{-1}$
$[Ag^+] = 2S = 3.04 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$ तथा
$[SO_4^{\ 2+}] = 1.52 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$

उदाहरण 8.24

0.05M सिल्वर नाइट्रेट विलयन के 1L में पोटैशियम ब्रोमाइड के कितने ग्राम डाले जावें जिससे सिल्वर ब्रोमाइड का अवक्षेपण प्रारम्भ हो जाए।
AgBr के लिए $K_{sp} = 5.0 \times 10^{-13}$

हल

सिल्वर ब्रोमाइड के लिए,

$K_{sp} = [Ag^+]\ [Br^-] = 5.0 \times 10^{-13}$ सिल्वर ब्रोमाइड का अवक्षेपण तभी शुरू हो पाएगा जब सिल्वर तथा ब्रोमाइड आयनों की सान्द्रताओं के गुणनफल का मान इसके विलेयता गुणनफल स्थिरांक के मान से अधिक हो जाए। माना कि 1L विलयन में x g पोटैशियम ब्रोमाइड डालने से अवक्षेपण शुरू हो जाता है। तब
$[Br^-] = [KBr] = x/KBr$ का मोलर द्रव्यमान $= x/120\ mol^{-1}$
जबकि $[Ag^+] = [AgNO_3] = 0.05\ mol^{-1}$
निम्नलिखित समीकरण को हल करने पर x का मान प्राप्त किया जा सकता है
$(x/120)\ (0.05) = 5 \times 10^{-13}$ या $x = 1.2 \times 10^{-9}\ g$

यह ध्यान देने योग्य तथ्य है कि AgBr का संतृप्त विलयन जल में हानिकारक बैक्टीरिया को नष्ट कर देने में सक्षम होता है। अतः आपातकालीन अवस्था में सैनिक तथा शिकारी जल को शुद्ध करने के लिए उपयुक्त सिल्वर लवणों की गोली प्रयोग करते हैं।

8.5.2 आयनिक लवणों की विलेयता पर सम आयन प्रभाव

ली-शैतेलिये सिद्धान्त (इकाई-7) के अनुसार यह आशा की जाती है कि यदि किसी लवण विलयन में लवण के किसी एक आयन की सान्द्रता बढ़ाने पर आयन अपने विपरीत आवेश के आयन के साथ संयोग करेगा तथा विलयन से कुछ लवण तब तक अवक्षेपित होगा जबतक कि एक बार पुनः $K_{sp} = Q_{sp}$ न हो जाए। यदि किसी आयन की सान्द्रता घटा दी जाए तो कुछ और लवण घुलकर दोनों आयनों की सान्द्रता बढ़ा देंगे ताकि फिर $K_{sp} = Q_{sp}$ हो जाए। यह NaCl जैसे विलेय लवणों के लिए भी लागू है। सिवाय इसके कि आयनों की उच्च सांद्रता के कारण Q_{sp} व्यंजक में मोलरता के स्थान पर हम सक्रियता (activities) का प्रयोग करते हैं। इस प्रकार यदि हम सोडियम क्लोराइड के संतृप्त विलयन में HCl गैस प्रवाहित करें तो HCl के वियोजन से प्राप्त क्लोराइड आयन की सान्द्रता (सक्रियता) बढ़ जाने के कारण सोडियम क्लोराइड का अवक्षेपण हो जाता है। इस प्रकार प्राप्त सोडियम क्लोराइड बहुत ही शुद्ध होता है। तथा इस प्रकार हम सोडियम अथवा मैग्नीशियम सल्फेट जैसी अशुद्धियां दूर कर लेते हैं। भारात्मक विश्लेषण में किसी आयन को बहुत कम विलेयता वाले उसके अल्प विलेय लवण के रूप में पूर्ण रूपेण अवक्षेपित करने में भी सम आयन प्रभाव का प्रयोग किया जाता है। इस प्रकार हम भारात्मक विश्लेषण में सिल्वर आयन का सिल्वर क्लोराइड, फेरिक अम्ल का फेरिक हाइड्रॉक्साइड तथा बेरियम आयन का बेरियम सल्फेट के रूप में अवक्षेपण कर सकते हैं।

उदाहरण 8.25

0.05M बेरियम क्लोराइड विलयन में बेरियम सल्फेट की विलेयता ज्ञात कीजिए। सारणी 8.7 से बेरियम सल्फेट के विलेयता गुणनफल स्थिरांक का मान लिया जा सकता है।

हल

माना कि बेरियम सल्फेट की विलेयता S है।

तब $[Ba^{2+}] = 0.05 + S$ तथा $[SO_4^{2-}] = S$

निम्नलिखित समीकरण को हल करके S का मान निकाला जाता है।

$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (0.05 + S)(S) = K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}$.

S का मान बहुत कम होता है। अतः 0.05 की तुलना में इसे नगण्य मानने पर

$0.05S = 1.1\times10^{-10}$ या $S = 2.2 \times10^{-9}$ mol^{-1}

हम देखते हैं कि 'S' का मान 2.2×10^{-9} कम है अतः उपरोक्त मान्यता जिसमें 0.05M के सामने 'S' नगण्य है सही है। कम pH पर दुर्बल अम्ल के लवणों की विलएता बढ़ती है क्योंकि कम pH पर ऋणायन की सान्द्रता प्रोटानीकरण के कारण घटती है जिसके कारण लवण की विलेयता अधिक हो जाती है ताकि $K_{sp} = Q_{sp}$ हो जाए। हमें निम्नलिखित दो प्रकार की साम्यावस्थाओं को साथ-साथ संतुष्ट करना होता है।

$K_{sp} = [M^+][X^-]$ तथा $[X^-]/[HX] = K_a/[H^+]$ तथा किसी विशेष $[H^+]$ पर

$[X^-]/\{[X^-] + [HX]\} = f = K_a/(K_a + [H^+])$

यह देखा जा सकता है कि pH के घटने के साथ 'f' भी घटता है यदि किसी दिए गए pH पर लवण की विलेयता S हो तो

$K_{sp} = [S]\,[fS] = S^2\, \{K_a/(K_a + [H^+])\}$ तथा

$$S = \{K_{sp}[H^+] + K_a)/K_a\}^{1/2} \qquad (8.33)$$

इस प्रकार विलेयता S, $[H^+]$ के बढ़ने अथवा pH के घटने के साथ बढ़ती है।

सारांश

हमने देखा है कि अम्ल, क्षारक तथा लवण सभी विद्युत अपघट्य होते हैं तथा इनके जलीय विलयन में विद्युत का चालन इनके वियोजन का आयनन से प्राप्त आयनों तथा धनायनों के कारण होता है। प्रबल विद्युत अपघट्य पूर्णरूपेण वियोजित होते हैं। दुर्बल विद्युत अपघट्यों में आयनों एवं अवियोजित अणुओं में साम्यावस्था स्थापित रहती है। आरहीनियस के अनुसार अम्ल जलीय विलयन में हाइड्रोजन आयन एवं क्षार हाइड्रॉक्सिल आयन देते हैं। ब्रान्स्टेड-लोरी में अम्ल को प्रोटानदाता एवं क्षारक को प्रोटान ग्राही के रूप में परिभाषित किया गया है। जब इस प्रकार के अम्ल क्षारक से अभिक्रिया करते हैं तो अम्ल का संयुग्मी क्षारक बनाते हैं तथा जिस क्षारक से क्रिया करते हैं उसका संयुग्मी अम्ल उत्पन्न करते हैं। इस प्रकार अम्ल क्षारक के किसी भी संयुग्मी युग्म में आपस में एक प्रोटॉन का अंतर होता है। लूईस ने अम्ल तथा क्षारक को क्रमशः इलेक्ट्रान युग्म ग्राही एवं इलेक्ट्रान युग्म दाता के रूप से परिभाषित किया। आरहीनियस की परिभाषा के आधार पर अम्ल के आयनन स्थिरांक (Ka) तथा क्षारक के आयनन स्थिरांक (Kb) के लिये व्यंजक प्राप्त किये गये हैं। इनके आयनन की मात्रा तथा सान्द्रता एवं सम आयन पर इसकी निर्भरता के बारे में विचार किया गया है। हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता (सक्रियता) के लिये pH स्केल ($pH = -\log[H^+]$) का वर्णन किया गया है तथा इसी के आधार पर अन्य राशियों ($pOH = -\log[OH^-]$; $pK_a = -\log[K_a]$; $pK_b = -\log[K_b]$; तथा $pK_w = -\log[K_w]$) आदि का वर्णन किया गया है जल के आयनन का वर्णन किया गया है। तथा यह देखा गया है कि $pH + pOH = pK_w$ सर्वदा सत्य है। दुर्बल अम्ल-प्रबल क्षारक से बने लवणों ($K_h = Kw/K_a$), प्रबल अम्ल-दुर्बल क्षारक से बने लवणों ($K_h = K_w/K_b$) तथा दुर्बल अम्ल एवं दुर्बल क्षारक से बने लवणों ($K_h = Kw/K_aK_b$ के जल अपघटन स्थिरांक के व्यंजक प्राप्त किए गए हैं। इन लवणों के जल अपघटन की मात्रा तथा इनके विलयन के pH ज्ञात करने की विधि एवं इनकी सान्द्रता पर निर्भरता का वर्णन किया गया है। अम्ल-क्षारक के अनुमापन में विभिन्न स्तरों पर pH की गणना विभिन्न प्रकार के अम्ल-क्षारक अनुमापन के लिए की गई है एवं यह उपयुक्त सूचक के चयन मे इसकी उपयोगिता के लिए है जिससे कि सर्वोत्तम या ऋणात्मक विश्लेषण के लिये अंतिम बिंदु (सूचक के रंग परिवर्तन के आधार पर) साम्य बिंदु (मिश्रण में उपस्थित अम्ल एवं क्षारक के स्टाइकियोमीट्रीय मात्राओं के संगत) के निकटतम हो की चर्चा दी गई है। हमने यह भी देखा है कि कुछ अम्ल दो या दो से अधिक प्रोटान देते हैं। ऐसे अम्ल बहुक्षारीय या बहुप्रोटीक अम्ल कहलाते हैं। इसी प्रकार बहु अम्लीय क्षारक भी होते हैं जो प्रति अणु दो या दो से अधिक हाइड्रॉक्सिक आयन देते हैं। बफर विलयन की परिभाषा, इनके बनाने की विधि एवं इनकी महत्ता का वर्णन किया गया है। अल्प विलेय लवणों की विलेयता साम्यावस्था का वर्णन किया गया है तथा साम्यावस्था स्थिरांक को विलेयता गुणनफल स्थिरांक K_{sp} के रूप में प्रस्तुत किया गया है। इसका संबन्ध लवण की विलेयता से स्थापित किया गया है। लवणों के विलयन से उनके अवक्षेपण की शर्तों अर्थात् लवणों की जल में विलेयता का वर्णन किया गया है। समआयन की भूमिका अल्प विलेय लवण की विलेयता पर भी चर्चा की गई है।

इकाई से सम्बंधित छात्र के क्रिया कलाप

(क) विभिन्न प्रकार की सब्जियों एवं फलों के रसों, शीतल पेय, शरीर के तरल द्रव तथा उपलब्ध जल के नमूनों का pH पेपर का उपयोग कर pH निकालना।
(ख) विभिन्न प्रकार के लवणों के विलयन का pH भी pH पेपर की सहायता से ज्ञात करना तथा इससे इस बात का पता लगाना कि लवण प्रबल/दुर्बल अम्लों या क्षारकों से बना है।
(ग) सोडियम ऐसीटेट एवं ऐसीटिक अम्ल के विलयनों को मिलाकर वफर विलयन बनाना तथा pH पेपर से इसका pH मापन।
(घ) विभिन्न pH के विलयनों का विभिन्न सूचकों के साथ रंग का अवलोकन।
(च) सूचकों की सहायता से अम्ल-क्षारक अनुमापन करना।
(छ) अल्प विलेय लवणों की विलेयता पर सम आयन प्रभाव।
(ज) यदि शाला में pH मीटर उपलब्ध हो तो इसकी सहायता से pH का मापन तथा इसकी तुलना pH पेपर से प्राप्त परिणाम से करना।

अभ्यास

8.1 संयुग्मी अम्ल-क्षारक युग्म का क्या अर्थ है? निम्नलिखित संयुग्मी अम्ल/क्षारक लिखिए।
HNO_2, CN^-, $HClO_4$, F^-, OH^-, CO_3^{2-}, तथा S^{2-}.

8.2 निम्नलिखित में से कौन से लूईस अम्ल हैं?
H_2O, BF_3, H^+, तथा NH_4^+.

8.3 298K पर HF, HCOOH तथा HCN के आयनन स्थिरांक क्रमशः 6.8×10^{-4}, 1.8×10^{-4} तथा 4.8×10^{-9} है। इनके संगत संयुग्मी क्षारक के आयनन स्थिरांकों की गणना कीजिए।

8.4 फीनॉल का आयनन स्थिरांक 1.0×10^{-10} है। 0.05 M फीनॉल विलयन में फीनेट आयन की सान्द्रता क्या है? यदि विलयन में सोडियम फीनेट की सांद्रता भी 0.01 M हो तो इसके आयनन की मात्रा की गणना कीजिए।

8.5 H_2S का प्रथम आयनन स्थिरांक 9.1×10^{-8} है। इसके 0.1 M विलयन में HS^- की सान्द्रता की गणना कीजिए। यदि यह विलयन 0.1 M HCl में बनाया जाए तो HS^- की सान्द्रता पर क्या प्रभाव पड़ेगा। यदि H_2S का द्वितीय आयनन स्थिरांक 1.2×10^{-13} हो तो दोनों अवस्थाओं में S^{2-} की सान्द्रता की गणना कीजिए।

8.6 पूर्ण वियोजन मानते हुए निम्नलिखित के pH की गणना कीजिए।
(अ) 0.003 M HCl (ब) 0.005 M NaOH (स) 0.002 M HBr (द) 0.002 KOH.

8.7 निम्नलिखित विलयनों के लिए pH की गणना कीजिए।
(अ) 2 g TlOH का 2 L जल में विलयन।
(ब) 0.3 g $Ca(OH)_2$ का 500 mL जल में विलयन।
(स) 0.3 g NaOH का 200 mL जल में विलयन।
(द) 13.6 M HCl के 1ml को जल से तनुकृत कर 1 L बनाया गया विलयन।

8.8 नीचे लिखे सात pH मान वाले जैविक तरलों (Fluids) में हाइड्रोजन आयन सान्द्रता की गणना कीजिए।
(अ) मनुष्य की मांसपेशियों में उपस्थित तरल- 6.83
(ब) मनुष्य की अमाशय रस – 1.2
(स) मनुष्य का रक्त – 7.38
(द) मनुष्य की लार – 6.4.

8.9 दूध, काली काफी, टमाटर रस, नीबू रस तथा अंडे की भीतरी द्रव का pH क्रमशः 6.8, 5.0, 4.2, 2.2 तथा 7.8 है। इनमें संगत हाइड्रोजन आयन सान्द्रता की गणना कीजिए।

8.10 यदि 298K पर जल में 0.561g KOH घोलकर 200 mL विलयन बनाया गया है तो विलयन में पोटैशियम, हाइड्रोजन एवं हाइड्रॉक्सिल आयनों की सान्द्रता एवं विलयन के pH की गणना कीजिए।

8.11 298K पर $Sr(OH)_2$ की विलेयता 19.23 प्रति लीटर है। विलयन में स्ट्रोन्शियम तथा हाइड्रॉक्सिल आयनों की सान्द्रता तथा इसके pH की गणना कीजिए।

8.12 प्रोपिओनिक अम्ल का आयनन स्थिरांक 1.32×10^{-5} है। इसके 0.05 M विलयन में अम्ल के आयनन की मात्रा तथा pH की गणना कीजिए। यदि इसका विलयन 0.01M HCl में बना हो तो आयनन की मात्रा क्या होगी?

8.13 0.1 M सायनिक अम्ल (HCNO) का pH 2.34 है। अम्ल का आयनन स्थिरांक तथा विलयन में इसके आयनन की मात्रा ज्ञात कीजिए।

8.14 नाइट्रस अम्ल का आयनन स्थिरांक 4.5×10^{-4} है। 0.04 M सोडियम नाइट्राइट विलयन के pH तथा जल अपघटन की गणना कीजिए।

8.15 0.02 M पिरीडीनियम हाइड्रोक्लोराइड विलयन का pH = 3.44 है। पिरीडीन का आयनन स्थिरांक ज्ञात कीजिए।

8.16 बताइये कि निम्नलिखित लवणों के विलयन उदासीन, अम्लीय अथवा क्षारीय होंगे?
NaCl, KBr, NaCN, NH_4NO_3, $NaNO_2$ तथा KF.

8.17 क्लोरोऐसीटिक अम्ल का आयनन स्थिरांक 1.35×10^{-3}. है। 0.1M अम्ल विलयन तथा इसके 0.1 M सोडियम लवण विलयन के pH क्या होंगे?

8.18 310 K पर जल का आयनिक गुणनफल 2.7×10^{-14} है। इस ताप पर उदासीन जल का pH क्या होगा?

8.19 100 mL, 0.05 M HBr विलयन में 0.5 M KOH के 5, 9, 9.5, 9.9, 9.95, 10, 10.05, तथा 10.1 mL डालने के बाद बने मिश्रण के pH की गणना करो। इस अनुमापन के लिए सबसे उपयुक्त सूचक क्या होगा?

8.20 निम्नलिखित मिश्रणों के pH की गणना कीजिए।
(अ) 0.2 M $Ca(OH)_2$ का 10 mL + 0.1 M HCl का 25 mL
(ब) 0.01 M H_2SO_4 का 10 mL + 0.01 M $Ca(OH)_2$ का 10 mL
(स) 0.1 M H_2SO_4 का 10 mL + 0.1 M KOH का 10 mL

8.21 एक एन्ज़ाइम उत्प्रेरित अभिक्रिया को pH 7 तथा 8 के बीच नियंत्रित रखना है। अभिक्रिया के pH को नियंत्रित करने के लिए किस सूचक का प्रयोग करना चाहिए? (सारणी 8.5 देखें)

8.22 किसी सूचक के pK_{In} का मान 10.5 है। किस pH परिवर्तन परास के लिए यह सर्वाधिक उपयुक्त सूचक है?

8.23 बेन्जोइक अम्ल एक क्षारीय अम्ल है। आसुत जल में इसके शुद्ध नमूने का 1.22 ग्राम घोलकर बने विलयन का एक क्षार के साथ अनुमापन करने पर 0.2 M NaOH को 50mL की आवश्यकता हुई। बेन्जोइक अम्ल के मोलर द्रव्यमान की गणना कीजिए?

8.24 सारणी 8.7 में दिये गये विलेयता गुणनफल के आंकड़ों की सहायता से 298 K पर सिल्वर क्रोमेट, बेरियम क्रोमेट, फेरिक हाइड्रॉक्साइड, लेड क्लोराइड तथा मरक्यूरस आयोडाइड की विलेयता की गणना कीजिए। प्रत्येक आयन की मोलरता भी ज्ञात कीजिए।

8.25 सिल्वर क्रोमेट Ag_2CrO_4 एंव सिल्वर ब्रोमाइड (AgBr) के विलेयता गुणनफल स्थिरांक क्रमशः 1.1×10^{-12} तथा 5.0×10^{-13} हैं। इसके संतृप्त विलयनों की मोलरता के अनुपात की गणना कीजिए।

8.26 सोडियम आयोडेट तथा कॉपर क्लोरेट के 0.002 M विलयनों के समान आयतनों को एक साथ मिलाया गया। क्या कॉपर आयोडेट का अवक्षेपण होगा? कॉपर आयोडेट का $K_{sp} = 7.4 \times 10^{-8}$ है।

8.27 बेन्जोइक अम्ल का आयनन स्थिरांक 6.46×10^{-5} है। तथा सिल्वर बेंजोएट के K_{sp} का मान 2.5×10^{-13} है। 3.19 pH के बफर विलयन में शुद्ध जल की तुलना में सिल्वर बेंजोएट की विलेयता कितनी गुनी है?

8.28 फेरस सल्फेट तथा सोडियम सल्फाइड के समान मोलरता वाले विलयन की अधिकतम सान्द्रता क्या होगी ताकि इनके समान आयतन मिलाने पर आयरन सल्फाइड का अवक्षेपण न होने पाये। आयरन सल्फाइड के लिए $K_{sp} = 6.3 \times 10^{-18}$ है।

8.29 298 K पर कम से कम कितने जल में 1 ग्राम कैल्सियम सल्फेट घुलता है? कैल्सियम सल्फेट का $K_{sp} = 9.1 \times 10^{-6}$ है।

8.30 हाइड्रोजन सल्फाइड से संतृप्त 0.1 M HCl विलयन में सल्फाइड आयन की सान्द्रता 1.0×10^{-19}M है। 5 mL, 0.04 M $FeSO_4$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$ तथा $CdCl_2$ के विलयनों में यदि उपरोक्त विलयन का 10 mL मिलाया जाए तो किन विलयनों में अवक्षेपण होगा? (सारणी 8.7 का उपयोग करें)।

एकक 9

अपचयोपचय अभिक्रियाएं

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप निम्नलिखित सीख पाएंगे

- अपचयोपचय अभिक्रियाएं, जिनमें एक साथ उपचयन व अपचयन अभिक्रियाएं होती हैं।
- उपचयन, अपचयन, उपचायक (ऑक्सीकारक) व अपचायक (अपचयन कारक) के अर्थ।
- अपचयोपचय अभिक्रियाएं और अपचायक से उपचायक को इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण के फलस्वरूप अप-चयोपचय अभिक्रियाओं की क्रियाविधि।
- किसी यौगिक में किसी तत्व की ऑक्सीकरण संख्या ज्ञात करना और ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन के आधार पर ऑक्सीकारक या अपचायक की पहचान करना।
- (i) ऑक्सीकरण व (ii) अर्द्ध अभिक्रिया या आयन-इलेक्ट्रॉन पद्धतियों द्वारा रासायनिक समीकरणों को संतुलित करना।
- रेडॉक्स युग्म (Redox couple) की संकल्पना और गैल्वेनिक सेल का निर्माण व इसकी कार्यविधि।

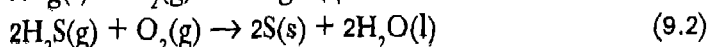
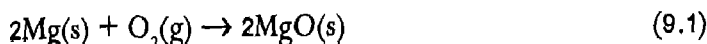
जहां उपचयन होता है वहां अपचयन भी अवश्य होता है। रसायन विज्ञान मूलतः अपचयोपचय निकायों के अध्ययन का विज्ञान है।

पिछली इकाई में हमने उदासीनीकरण अभिक्रियाओं का अध्ययन किया। इन अभिक्रियाओं में अम्ल से एक प्रोटॉन क्षारक को स्थानांतरित होता है। यदि क्षारक, क्षारीय धातु तत्व या क्षारीय मृदाधातु तत्व का हाइड्रोक्साइड हो, तो इस अभिक्रिया से जल व लवण निर्मित होते हैं। इस एकक में हम एक और महत्वपूर्ण अभिक्रिया-वर्ग जिसे **अपचयोपचय अभिक्रियाएं** कहते हैं के बारे में जानेंगे। इस वर्ग में रासायनिक व अनेक जैविक अभिक्रियाएं आती हैं। घरेलू उपयोग, यातायात या औद्योगिक उपयोग के लिए विभिन्न प्रकार के ईंधनों को जलाकर ऊर्जा प्राप्त करना, विद्युत-रासायनिक अभिक्रियाएं जैसे कास्टिक सोडा विलयन का वैद्युत अपघात, जंतुओं में भोजन का पाचन, पौधों द्वारा प्रकाश-संश्लेषण, धातुओं का संक्षारण, सूखी व गीली बैटरियों का संचालन, अपचयोपचय अभिक्रियाओं के विविध उदारहण हैं।

9.1 अपचयन-उपचयन अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रानों की भूमिका

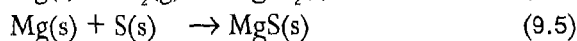
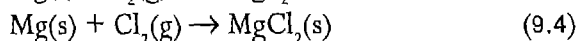
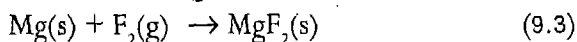
अपचयोपचय अभिक्रियाओं में एक अभिकारक, जिसे **अपचायक** कहते हैं, आक्सीकृत होता है, जबकि दूसरा अभिकारक जिसे **ऑक्सीकारक** कहते हैं, अपचयित होता है। प्रारंभ में किसी पदार्थ के ऑक्सीकरण अथवा उपचयन की परिभाषा उसमें ऑक्सीजन के संयुक्त होने पर आधारित थी। वायुमंडल में ऑक्सीजन उपस्थिति (20%) होने के कारण कई तत्व इसके साथ संयोग करते हैं। वास्तव में पृथ्वी पर तत्वों की सर्वाधिक उपस्थिति ऑक्साइडों के रूप में होती है। बाद में किसी पदार्थ से हाइड्रोजन के निष्कासन को भी ऑक्सीकरण माना गया। ऑक्सीकरण की इस सीमित परिभाषा के अनुसार निम्नलिखित अभिक्रियाएं ऑक्सीकरण अभिक्रियाओं के उदाहरण हैं:

$$2Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2MgO(s) \quad (9.1)$$

$$2H_2S(g) + O_2(g) \rightarrow 2S(s) + 2H_2O(l) \quad (9.2)$$

अभिक्रिया (9.1) में मैग्नीशियम ऑक्सीजन के साथ संयुक्त होकर ऑक्सीकृत होता है, जबकि अभिक्रिया (9.2) में हाइड्रोजन के निष्कासन के परिणामस्वरूप हाइड्रोजन सल्फाइड ऑक्सीकृत होता है। यह स्वाभाविक व्यक्ति अभिक्रिया (9.1) के समान अन्य अभिक्रियाओं को भी जिनमें ऑक्सीजन के अतिरिक्त अन्य ऋण-विद्युती तत्वों के साथ संयोग हो ऑक्सीकरण वर्ग में सम्मिलित किया जाए। फ्लुओरीन, क्लोरीन व सल्फर आदि द्वारा मैग्नीशियम का ऑक्सीकरण निम्नलिखित अभिक्रियाओं के अनुसार होता है:

$$Mg(s) + F_2(g) \rightarrow MgF_2(s) \quad (9.3)$$

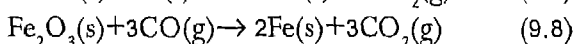
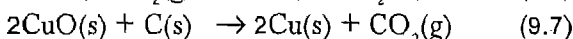
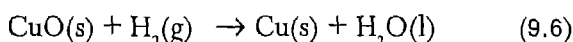
$$Mg(s) + Cl_2(g) \rightarrow MgCl_2(s) \quad (9.4)$$

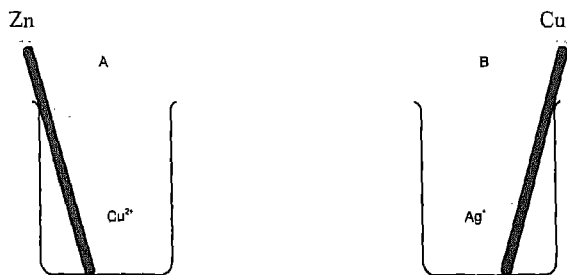
$$Mg(s) + S(s) \rightarrow MgS(s) \quad (9.5)$$

अभिक्रिया (9.1) की तरह ही उपर्युक्त ऑक्सीकरण अभिक्रियाओं में, Mg का Mg^{2+} आयनों में रूपांतरण होता है और इसलिए **सामान्यतः ऑक्सीकरण वह अभिक्रिया है जिसमें इलेक्ट्रॉन निष्कासित होते हैं या उनकी संख्या कम होती है।**

प्रारंभ में हाइड्रोजन, कार्बन या अन्य धातुओं के साथ अभिक्रिया द्वारा धातु ऑक्साइडों के धातु में परिवर्तन के लिए अपचयन शब्द प्रयुक्त किया गया। फेरिक ऑक्साइड के आयरन में अपचयन के लिए कार्बन मोनो-ऑक्साइड का उपयोग किया जाता है। ऐसे पदार्थों द्वारा संपन्न कुछ अपचयन अभिक्रियाएं नीचे दी गई हैं:

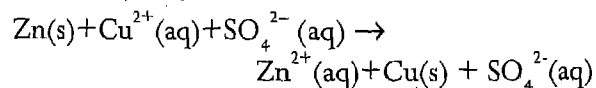
$$CuO(s) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + H_2O(l) \quad (9.6)$$

$$2CuO(s) + C(s) \rightarrow 2Cu(s) + CO_2(g) \quad (9.7)$$

$$Fe_2O_3(s)+3CO(g) \rightarrow 2Fe(s)+3CO_2(g) \quad (9.8)$$

(9.1), (9.3), (9.4) और (9.5) अभिक्रियाओं में मैग्नीशियम का ऑक्सीकरण विभिन्न ऋण विद्युती तत्वों द्वारा होता है, परन्तु इन सभी अभिक्रियाओं में एक बात सामान्य है, कि मैग्नीशियम आयन बनने में मैग्नीशियम से दो इलेक्ट्रानों का निष्कासन हुआ है। इसलिए **ऑक्सीकरण की सामान्य परिभाषा इलेक्ट्रॉनों की संख्या में कमी या इलेक्ट्रॉनों का निष्कासन है तथा मैग्नीशियम के समान सदृश इलेक्ट्रॉन मुक्त करने वाला अपचायक के रूप में कार्य करता है।** इसी तरह (9.6) से (9.7) तक अभिक्रियाओं से यह स्पष्ट है कि अपने ऑक्साइड के रूप में धातु आयनों ने अपचायकों से इलेक्ट्रॉन ग्रहण किए हैं। अतः अपचयन सामान्यतः **किसी अभिकारक द्वारा (एक या एक से अधिक) इलेक्ट्रॉन ग्रहण करना कहलाता है और वह अभिकारक जिसका अपचयन होता है आक्सीकारक के रूप में कार्य करता है।**

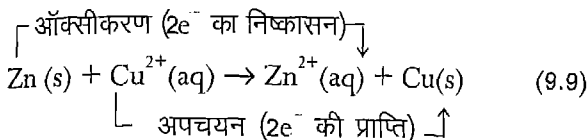
अतः (9.1) से (9.4) अभिक्रियाओं में ऑक्सीजन फ्लुओरीन व क्लोरीन, इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके अपने आयनों(O^{2-},F^-,Cl^-) में परिवर्तित हो जाते हैं तथा ऑक्सीकारकों के रूप में, कार्य करते हैं। इसी प्रकार (9.6) से (9.8) तक की अभिक्रियाओं में हाइड्रोजन, कार्बन व कार्बन मोनोऑक्साइड, अपचायकों के रूप में कार्य कर रहे हैं। **अतः यह स्पष्ट है कि एक रेडॉक्स अभिक्रिया में, आक्सीकारक इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर अपचयित होता है जबकि अपचायक इलेक्ट्रॉन मुक्त कर ऑक्सीकृत होता है।** यहां इस बात पर पुनः ध्यान देना चाहिए कि किसी भी रेडॉक्स अभिक्रिया में ऑक्सीकरण व अपचयन का एक साथ घटित होना आवश्यक है। (9.1) से (9.8) तक की अभिक्रियाओं से यह स्पष्ट है कि जब एक अभिकारक आक्सीकृत होता है तो दूसरा अपचयित होता है। अतः किसी पदार्थ की इलेक्ट्रॉन प्रदान करने (अपचायक होने) या ग्रहण करने (आक्सीकारक होने) की क्षमता दूसरे अभिकारक की इलेक्ट्रान ग्रहण करने या प्रदान करने की क्षमता पर निर्भर है। यह प्रक्रिया चित्र 9.1 में दर्शाए गए प्रायोगिक आयोजन से स्पष्ट है। बीकर A में कॉपर सल्फेट के घोल में जिंक की छड़ डाली गई है और बीकर B में सिल्वर नाइट्रेट के घोल में कॉपर की छड़ डाली गई है।

चित्र 9.1 बीकर A में जिंक धातु घुल जाती है और इसका जिंक आयन में ऑक्सीकरण हो जाता है जबकि कॉपर आयन, कॉपर धातु में अपचयित हो जाता है। बीकर B में कॉपर धातु घुल जाती है और इसका कॉपर आयन में ऑक्सीकरण हो जाता है जबकि सिल्वर आयन धातु में अपचयित हो जाता है।

कुछ समय बाद हम देखते हैं कि बीकर A में जिंक की छड़ आंशिक रूप से घुल जाती है और इसकी सतह पर कॉपर धातु की परत चढ़ जाती है। यह निम्नलिखित अभिक्रिया के कारण होता है:

$$Zn(s)+Cu^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq)+Cu(s) + SO_4^{2-}(aq)$$

उपर्युक्त अभिक्रिया में सल्फेट आयन भाग नहीं लेता और अब हम अभिक्रिया को निम्नलिखित रूप में लिख सकते हैं:

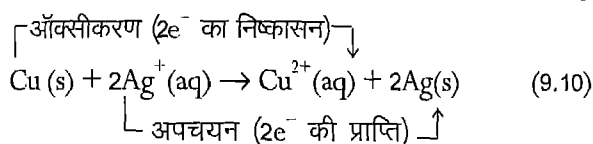
┌ ऑक्सीकरण (2e⁻ का निष्कासन) ┐

$$Zn (s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \quad (9.9)$$

└ अपचयन (2e⁻ की प्राप्ति) ┘

इस अभिक्रिया में जिंक अपचयन कारक के रूप में कार्य करता है और वह Cu^{2+} को दो इलेक्ट्रॉन प्रदान कर Cu में अपचयित करता है। यहां कॉपर आयन ऑक्सीकारक के रूप में कार्य करता है। दूसरी ओर बीकर B में कॉपर आंशिक रूप से घुल जाता है और सिल्वर नाइट्रेट घोल से सिल्वर धातु निक्षेपित होती है। इस बार निम्नलिखित अभिक्रिया होती है: $Cu(s)+2Ag^{+}(aq)+2NO^{-}_{3}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s) +2NO^{-}_{3}(aq)$ उपर्युक्त अभिक्रिया में नाइट्रेट आयन निष्क्रित हैं और अभिक्रिया को निम्नलिखित रूप में लिखा जा सकता है:

┌ ऑक्सीकरण (2e⁻ का निष्कासन) ┐

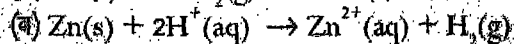
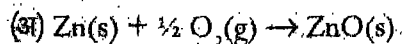
$$Cu (s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s) \quad (9.10)$$

└ अपचयन (2e⁻ की प्राप्ति) ┘

यह देखा जा सकता है कि अभिक्रियाओं (9.9) और (9.10) में Cu^{2+} और Cu की भूमिकाएं परस्पर बदल जाती हैं। अभिक्रिया (9.9) में Cu^{2+}, Cu में अपचयित होता है जबकि अभिक्रिया (9.10) में Cu, कॉपर आयन में ऑक्सीकृत होता है और सिल्वर आयन को सिल्वर में अपचयित करता हुआ अपचायक के रूप में कार्य करता है।

उदाहरण 9.1

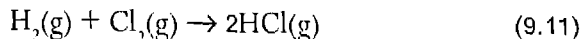
निम्नलिखित अभिक्रियाओं में ऑक्सीकारक और अपचायक पहचानिए:

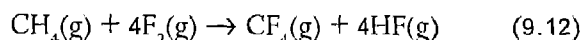
(अ) $Zn(s) + ½ O_2(g) \rightarrow ZnO(s)$

(ब) $Zn(s) + 2H^{+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$

हल:

अभिक्रिया (अ) में Zn, O को इलेक्ट्रॉन प्रदान करता है, जिससे जिंक और ऑक्साइड आयन बनते हैं। इसलिए Zn अपचायक के रूप में कार्य करता है जबकि ऑक्सीजन आक्सीकारक के रूप में कार्य करता है। अभिक्रिया (ब) में, Zn, H^{+} को अपने इलेक्ट्रॉन स्थानांतरित करता है और इसलिए जिंक अपचायक के रूप में कार्य कर रहा है जबकि H^{+} ऑक्सीकारक का कार्य करता है।

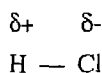
ऑक्सीकारक और अपचयन की इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण की धारणा आयनिक अभिक्रियाओं पर आसानी से लागू की जा सकती है। परंतु कई सहसंयोजक यौगिकों से संबंधित अभिक्रियाओं के रासायनिक समीकरणों से यह स्पष्ट नहीं होता है कि किस अभिकारक से इलेक्ट्रॉन किस अन्य अभिकारक को स्थानांतरण हो रहे हैं। उदाहरण के लिए,

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g) \quad (9.11)$$

अभिक्रिया में सभी अभिकारक और उत्पाद सहसंयोजक यौगिक हैं। उत्पाद अणु HCl में हाइड्रोजन और क्लोरीन परमाणुओं के मध्य एक इलेक्ट्रॉन युग्म सहभाजित है तथा इलेक्ट्रॉन हाइड्रोजन से क्लोरीन परमाणु पर पूरी तरह स्थानांतरित नहीं हुआ है। फिर भी (9.11), एक रेडॉक्स अभिक्रिया है, क्योंकि HCl अणु में क्लोरीन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन-घनत्व अधिक है और हाइड्रोजन परमाणु से क्लोरीन परमाणु पर इलेक्ट्रॉनिक आवेश का आंशिक स्थानांतरण हुआ है। अतः हम कहते हैं कि हाइड्रोजन अपचायक है जबकि क्लोरीन ऑक्सीकारक है। इसी प्रकार,

$$CH_4(g) + 4F_2(g) \rightarrow CF_4(g) + 4HF(g) \quad (9.12)$$

अभिक्रिया में CH_4 अपचायक के रूप में कार्य करता है जबकि फ्लोरीन ऑक्सीकारक का कार्य करता है। सहसंयोजक यौगिकों से संबंधित रेडॉक्स अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन-स्थानांतरण पूर्णरूप से स्पष्ट नहीं है। रेडॉक्स अभिक्रियाओं में ऑक्सीकारक और अपचायक की पहचान के लिए ऑक्सीकरण संख्या की धारणा बहुत उपयोगी पाई गई है और जटिल रेडॉक्स अभिक्रियाओं के लिए रासायनिक समीकरणों के संतुलन के लिए भी इसे बहुत उपयोगी पाया गया है।

9.2 ऑक्सीकरण संख्या

पिछले खंड में हमने पाया कि HCl के सहसंयोजक आबंध में हाइड्रोजन व क्लोरीन परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन युग्म समान रूप से सहभाजित नहीं है। क्लोरीन परमाणु (अधिक ऋणविद्युतीय) पर अधिक इलेक्ट्रॉन–घनत्व है, जिसके कारण उस पर हल्का ऋण–आवेश है जबकि हाइड्रोजन परमाणु (कम ऋण–विद्युतीय) पर हल्का धन–आवेश है, जैसे कि नीचे प्रदर्शित किया गया है:

$$\overset{\delta+}{H} — \overset{\delta-}{Cl}$$

सिद्धांततः परमाणुओं पर इस तरह के घनत्वों को क्वांटम यांत्रिकी की विधियों से निकाला जा सकता है, किंतु सामान्य पदार्थों के लिए भी इनके मान जल्दी उपलब्ध नहीं होते। इसलिए रेडॉक्स अभिक्रियाओं के अध्ययन के लिए *ऑक्सीकरण संख्या* के उपयोग से एक अधिक व्यवहारिक विधि का विकास किया गया है। इस विधि में हमेशा यह माना जाता

है कि एक कम ऋणविद्युतीय परमाणु से अधिक ऋणविद्युती परमाणु को इलेक्ट्रॉन का पूर्ण स्थानान्तरण हो जाता है। इस बात को समझना आवश्यक है कि यह अनुमान केवल स्थानांतरण गणना करने के लिए है और इस खंड में आगे यह स्पष्ट हो जाएगा कि इससे रेडॉक्स अभिक्रिया को सरल रूप में समझा जा सकता है।

सहसंयोजक आबंध के इलेक्ट्रॉन पूर्ण रूप से अधिक वैद्युत ऋणी तत्व से संबंधित हैं। इस मान्यता के आधार पर कुछ नियमों को प्रतिपादित एवं पालन करते हुए अणु में उपस्थित तत्व में गणना की गई ऑक्सीकरण अवस्था को अणु में उस तत्व की ऑक्सीकरण संख्या कहते हैं।

यह जानना हमेशा संभव नहीं होता कि यौगिक में कौन सा तत्व अधिक ऋणविद्युती है, इसलिए यौगिक में किसी परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या ज्ञात करने के लिए कुछ नियम प्रतिपादित किए गए हैं। यदि किसी यौगिक में एक ही तत्व के दो या दो से अधिक परमाणु उपस्थित हों, तो उसके सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्याओं के औसत को उस तत्व की ऑक्सीकरण संख्या माना जाएगा। ऑक्सीकरण संख्या ज्ञात करने के लिए निम्नलिखित नियमों का पालन किया जाता है।

1. *किसी भी अपररूप (ऐलोट्रोप) में तत्व के प्रत्येक परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या शून्य होती है।*

   अतः H_2 में हाइड्रोजन परमाणु O_2 या O_3 में ऑक्सीजन परमाणु, हीरे में कार्बन परमाणु, He में हीलियम परमाणु, P_4 अणु में P परमाणु और S_8 अणु में S परमाणु आदि सबकी ऑक्सीकरण संख्या शून्य है।

2. *आवेशित (चार्जयुक्त) एकपरमाणुक आयन में परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या आयन पर आवेश के तुल्य होती है।*

   अतः Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Cl^- और S^{2-} सदृश एकपरमाणुक आयनों में सोडियम, मैग्नीशियम, ऐल्युमीनियम, क्लोरीन और सल्फर के परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्याएं क्रमशः +1, +2, +3, -1 तथा -2 हैं।

3. *यौगिकों या यौगिक आयनों में तत्वों की ऑक्सीकरण संख्या निम्नलिखित नियमों का पालन कर ज्ञात की जाती है।*

   (अ) हाइड्रोजन और ऑक्सीजन द्वारा निर्मित लगभग सभी यौगिकों में हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण संख्या क्रमशः +1 तथा -2 मान्य की गई हैं। अपवाद के रूप में हाइड्रोजन के लिए धातुओं से बने हाइड्राइड (KH, MgH_2, CaH_2, LiH आदि) में ऑक्सीकरण संख्या -1 है। ऑक्सीजन के ऑक्सीकरण अंक के मान में अपवाद परोक्साइडों और फ्लुओराइडों में पाए जाते हैं। H_2O_2, Na_2O_2 में ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण संख्या -1 है। OF_2 में ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण संख्या +2 है।

   (ब) सर्वाधिक ऋणविद्युती परमाणु फ्लुओरीन की ऑक्सीकरण संख्या -1 है। अन्य हैलोजनों के लिए ऑक्सीकरण संख्या सामान्यतः -1 है, परंतु जब ये अपेक्षाकृत अधिक ऋणविद्युती हैलोजन तत्व या ऑक्सीजन के साथ आबंधित होते हैं, तो अपवाद प्रकट होते हैं। इस तरह HI में I की ऑक्सीकरण संख्या -1 है, परंतु IF_7 में यह +7 है।

   (स) क्षार धातुओं की ऑक्सीकरण संख्या उनके सभी यौगिकों में +1 है तथा क्षारीय मृदा धातुओं की ऑक्सीकरण संख्या +2 है।

   (द) किसी उदासीन अणु में सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्याओं का बीजगणितीय जोड़ शून्य होता है। उदासीन अणु के स्थान पर आयन होने की दशा में आयन में सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्याओं का बीजगणितीय योग आयन के आवेश के तुल्य होता है।

उपर्युक्त नियमों के पालन से किसी अणु या आयन में किसी तत्व की ऑक्सीकरण संख्या ज्ञात की जा सकती है। यह स्पष्ट है कि धातु तत्वों की ऑक्सीकरण संख्या धनात्मक होती है, जबकि अधातु तत्वों की ऑक्सीकरण संख्या ऋणात्मक होती है। संक्रमण (ट्रांजिशन) धातु प्रायः एकाधिक ऑक्सीकरण संख्याएं दर्शाते हैं। आवर्त्त–सारणी के प्राचीन वर्ग–संकेतन में किसी वर्ग के प्रतिनिधि तत्व की अधिकतम ऑक्सीकरण संख्या उस वर्ग की संख्या के बराबर होती है। अतः सामान्य रूप से तत्व के परमाणु की अधिकतम ऑक्सीकरण संख्या आवर्त्त सारणी में बाएं से दाएं आवृत में बढ़ती है। अतः तीसरे आवर्त्त में नीचे दर्शाए क्रम के अनुसार अधिकतम आक्सीकरण संख्या 1 से 7 तक हो सकती है :

Na^+(1), Mg^{2+}(2), Al^{3+} (3), Si (4) जैसे $SiCl_4$ में, P (5) जैसे PF_5 में S(6) जैसे SF_6 में और Cl(7) जैसे ClO_4^- में।

ऑक्सीकरण संख्या के समानार्थी शब्द के रूप में प्रयुक्त किया जाने वाला एक अन्य परिभाषिक शब्द है – **ऑक्सीकरण अवस्था**। अतः H_2O में हाइड्रोजन की

ऑक्सीकरण अवस्था +1 है और यही इसकी ऑक्सीकरण संख्या भी है। इसी तरह ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण अवस्था –2 है। अर्थात् यौगिक में तत्व की ऑक्सीकरण संख्या उसकी ऑक्सीकरण अवस्था को दर्शाती है। **स्टॉक संकेतन** (Stock notation) के अनुसार यौगिक में किसी धातु की ऑक्सीकरण अवस्था उसके अणु सूत्र में धातु के संकेत के बाद कोष्ठकों में रोमन संख्या में ऑक्सीकरण संख्या लिख कर दर्शाई जाती है। अतः क्यूप्रस क्लोराइड और क्यूप्रिक क्लोराइड क्रमशः $Cu_2(I)Cl_2$ और $Cu(II)Cl_2$ लिखे जाते हैं। इसी तरह फेरस सल्फेट और फेरिक सल्फेट को क्रमशः $Fe(II)SO_4$ और $Fe_2(III)(SO_4)_3$ लिखा जाता है। ऑक्सीकरण संख्या में किसी भी तरह का परिवर्तन ऑक्सीकरण अवस्था में परिवर्तन दर्शाता है। अतः किसी रेडॉक्स अभिक्रिया में ऑक्सीकरण संख्या का परिवर्तन ऑक्सीकारक एवं अपचायक की पहचान करने में सहायक होता है।

यौगिक में किसी तत्व की ऑक्सीकरण संख्या में वृद्धि का संबंध यौगिक में तत्व के ऑक्सीकरण से है और यौगिक की भूमिका अपचायक की होती है। इसी तरह किसी यौगिक में तत्व की ऑक्सीकरण में ह्रास का संबंध यौगिक में तत्व के अपचयन से है और यौगिक की भूमिका ऑक्सीकारक की होती है।

अब हम ऑक्सीकरण संख्याएं ज्ञात करने और रेडाक्स अभिक्रियाओं में अपचायकों व ऑक्सीकारकों की पहचान करने के लिए उपर्युक्त नियमों के उपयोग करने की विधि को कुछ उदाहरणों द्वारा स्पष्ट करेंगे।

उदाहरण 9.2

निम्नलिखित यौगिकों में सल्फर की ऑक्सीकरण संख्याओं की गणना कीजिए। H_2S, H_2SO_4, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$ और HSO_3^-

हल :

नियम 3(द) के अनुसार किसी उदासीन अणु के सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्याओं का योग शून्य होता है और आवेशित स्पीशीज़ के लिए यह योग आयन पर आवेश के तुल्य होता है।

H_2S में H की ऑक्सीकरण संख्या (आ.सं.) +1 है, अतः अब योग नियम 3 (द) का उपयोग कर हम पाते हैं :

2×1+S की आ.सं. = 0 अतः S की ऑक्सीकरण संख्या –2 होगी।

H_2SO_4 में H की आ.सं. +1 और O की आ.सं. –2 और नियम 3(द) का उपयोग कर हम पाते हैं :

2×1–2×4+S की आ.सं. = 0 अतः S की ऑक्सीकरण संख्या +6 होगी।

$S_2O_4^{2-}$ में, O की आ.सं. –2 है; और नियम 3(द) का उपयोग कर हम देखते हैं :

4 × –2 + 2 × (S की आ.सं.) = –2 अतः S की ऑक्सीकरण संख्या +3 है।

$S_2O_8^{2-}$ में हमारे पास एक परॉक्साइड आबन्ध है इसलिए दो आक्सीजन परमाणुओं में प्रत्येक की ऑक्सीकरण संख्या –1 है तथा अन्य 6 आक्सीजन परमाणुओं में से प्रत्येक की ऑक्सीकारक संख्या –2 है। अब 3(द) नियम के अनुसार 6 × (– 2) + 2(– 1) + 2 आ.सं. S = – 2 अतः 'S' की आ. सं. = 6

HSO_3^- में, H की आं.सं. +1 और O की ऑक्सीकरण संख्या –2 है; नियम 3(द) का उपयोग कर हम पाते हैं : 1+S की आं.सं. +3(–2) = –1 या S की आं.सं. +4 है।

यह ध्यान देने योग्य है कि सल्फर अपने विभिन्न यौगिकों में भिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में होता है। यही बात अगले उदाहरण में भी सच है, जहां Cl भिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में है।

उदाहरण 9.3

HCl, HClO और ClO_4^- तथा Ca(OCl)Cl में Cl की ऑक्सीकरण संख्या ज्ञात कीजिए।

हल :

स्पष्ट है कि HCl में H की आ. सं. + 1 है। इसलिए Cl के लिए इसका मान -1 होगा।

HClO में, H की आ. सं. +1 है और O के लिए -2 है, इसलिए Cl की आं. सं. +1 होगी।

ClO_4^- में, O की आं. सं. -2 है, इसलिए Cl के लिए यह +7 होगी।

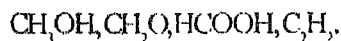
Ca(OCl)Cl में Ca की आ. सं. +2 है और O की -2 है। नियम 3(द) के अनुसार हम पाते हैं:

यह कहा जा सकता है कि एक क्लोरीन परमाणु क्लोराइड आयन रूप में होता है जिसमें इसकी ऑक्सीकरण संख्या -1 है और दूसरा क्लोरीन परमाणु हाइपो क्लोराइट आयन के रूप में होता है, जिसमें क्लोरीन की ऑक्सीकरण संख्या +1 है, यौगिक में Cl की आ. सं. तत्व के सभी परमाणुओं की

ऑक्सीकरण संख्याओं के औसत के बराबर होगी। यहां ज्ञात किए गए मान के साथ संगत औसत शून्य है।

उदाहरण 9.4

निम्नलिखित यौगिकों में कार्बन की ऑक्सीकरण संख्या ज्ञात कीजिए:

$CH_3OH, CH_2O, HCOOH, C_2H_2$.

हल:

इन सभी यौगिकों में H की ऑक्सीकरण संख्या +1 है और O की आक्सीकरण संख्या -2 है। नियम 3(द) का उपयोग कर निम्नलिखित सामान्य पद्धति द्वारा उपर्युक्त यौगिकों में से प्रत्येक में कार्बन की आ. सं. ज्ञात की जा सकती है:

$n_H(1) + n_O(-2) + n_C$ (कार्बन की आ. सं.) = 0

या यौगिकों में कार्बन की आ. सं. = $\{n_O(2)-n_H(1)\}/n_C$

विभिन्न यौगिकों के लिए निष्कर्ष निम्नलिखित सारणी में प्रदर्शित हैं:

यौगिक	n_H	n_O	n_C	o.n. of C = $(n_O \times 2 - n_H)/n_C$
CH_4	4	0	1	-4
CH_3OH	4	1	1	-2
CH_2O	2	1	1	0
HCOOH	2	2	1	+2
C_2H_4	4	0	2	-2
C_2H_2	2	0	2	-1

उदाहरण 9.5

Fe_3O_4 और $Fe(III)_4\{Fe(II)(CN)_6\}_3$ में Fe की ऑक्सीकरण संख्या ज्ञात कीजिए।

हल:

Fe_3O_4 में प्रत्येक O की आ. सं. = -2, इसलिए हम पाते हैं:
4(-2) + 3(Fe की आ.सं.) = 0 या Fe की आ.सं. = 8/3

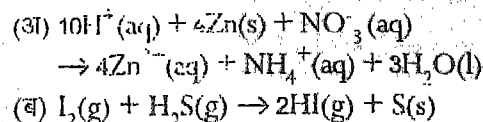
वास्तव में आयरन के चुंबकीय ऑक्साइड रूप में पाया जाने वाला Fe_3O_4 फेरस (FeO) और फेरिक (Fe_2O_3) ऑक्साइडों का स्टाइकियोमीट्रीय मिश्रण है और अणु में सभी Fe परमाणुओं की आ. सं. का औसत मान 8/3 है।

फेरीफेरोसायनाइड, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, अणु में आ. सं. +3 के चार आयरन परमाणु हैं, और आ. सं. +2 के 3 आयरन परमाणु और अणु में इन सभी परमाणुओं की आ. स. का औसत मान 18/7 है।

उदाहरण 9.6

निम्नलिखित अभिक्रियाओं में ऑक्सीकारक व अपचायक पहचानिए:

(अ) $10H^+(aq) + 4Zn(s) + NO_3^-(aq) \rightarrow 4Zn^{2+}(aq) + NH_4^+(aq) + 3H_2O(l)$

(ब) $I_2(g) + H_2S(g) \rightarrow 2HI(g) + S(s)$

हल:

अभिक्रिया (अ) में हाइड्रोजन व ऑक्सीजन की आ.सं. में कोई परिवर्तन नहीं हुआ है। Zn की आ.सं. शून्य से +2 तक बदली है। इसलिए यह ऑक्सीकृत हुआ है अतः इसकी भूमिका अपचायक की है। नाइट्रेट आयन में N की ऑक्सीकरण संख्या +5 है और अमोनियम आयन में यह -3 है। इसलिए यह अपचयित हुआ है। अतः नाइट्रेट आयन एक ऑक्सीकारक का कार्य कर रहा है।

अभिक्रिया (ब) में आयोडीन की ऑक्सीकरण संख्या 0 से परिवर्तित होकर -1 हो रही है। इसलिए, यह अपचयित हुआ है। अतः यह एक ऑक्सीकारक के रूप में कार्य कर रहा है। हाइड्रोजन सल्फाइड में S की ऑक्सीकरण संख्या -2 से परिवर्तित होकर 0 हो रही है। इसीलिए, यह आक्सीकृत हुआ है। अतः यह एक अपचायक है। कुछ रेडाक्स अभिक्रियाओं से संबंधित रासायनिक समीकरण बहुत सरल होते हैं और निरीक्षण मात्र से उनको संतुलित किया जा सकता है। परंतु कुछ बहुत जटिल भी होते हैं और अनुभवी व्यक्ति के लिए भी उन्हें केवल देखकर संतुलित कर पाना संभव नहीं होता। ऐसे रासायनिक समीकरणों के संतुलन के लिए उसे नियमित ढंग से सोचना पड़ता है। अगले खंड में हम किसी भी रेडॉक्स अभिक्रिया को संतुलित करने की विधियों का अध्ययन करेंगे।

9.3 रासायनिक समीकरणों को संतुलित करना

रेडॉक्स अभिक्रियाओं को संतुलित करने के लिए दो विधियों का उपयोग किया जाता है। पहली विधि अपचायक तथा ऑक्सीकारक की ऑक्सीकरण संख्याओं में परिवर्तन पर आधारित है जबकि दूसरी विधि रेडॉक्स अभिक्रिया को ऐसी दो अर्द्ध अभिक्रियाओं में विखंडित करने पर आधारित है, जिनमें एक में ऑक्सीकरण और दूसरे में अपचयन होता है। दोनों विधियाँ सही निष्कर्ष देती हैं और उनका चयन उपयोग करने वाले व्यक्ति-विशेष पर निर्भर करता है।

9.3.1 ऑक्सीकरण संख्या विधि

यह विधि निम्नलिखित पदों में स्पष्ट की जा सकती है:

पद 1: अभिक्रिया के अभिकारकों और उत्पादों की सहायता से खाकीय समीकरण लिखिए।

पद 2: खाका समीकरण में प्रत्येक यौगिक के सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्या को दर्शाइए। जिन परमाणुओं या परमाणु समूहों में ऑक्सीकरण संख्या में कोई परिवर्तन नहीं होता, उन्हें छोड़ दीजिए। उन परमाणुओं की पहचान कीजिए जिनकी ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन हो रहा है।

पद 3: प्रति परमाणु ऑक्सीकरण संख्या में वृद्धि या कमी का मान ज्ञात कीजिए तत्पश्चात् उस संपूर्ण अणु में ज्ञात कीजिए जिसमें यह हो रहा है। अगर ये समान नहीं हैं, तो उचित गुणांकों द्वारा गुणा कर इन्हें समान कीजिए।

पद 4: H और O के अतिरिक्त अन्य सभी परमाणुओं के संदर्भ में रासायनिक समीकरण को संतुलित कीजिए।

पद 5: अंत में O व H परमाणुओं के संदर्भ में संतुलन कीजिए। O परमाणुओं के संतुलन के लिए जिस पक्ष में इनकी संख्या कम है, वहां पानी के अणु जोड़िए। हाइड्रोजन परमाणुओं का संतुलन अम्लीय या क्षारीय माध्यम पर निर्भर है जैसा कि नीचे समझाया गया है।

(अ) अम्लीय माध्यम में अभिक्रिया होने पर हाइड्रोजन परमाणु की कमी को कमी वाले पक्ष में हाइड्रोजन आयन का योग कर पूरा किया जा सकता है।

(ब) क्षारीय माध्यम में अभिक्रिया होने पर हाइड्रोजन परमाणु की कमी को समीकरण के कमी वाले पक्ष में पानी के अणु और दूसरे पक्ष में समान संख्या में हाइड्रॉक्सिल आयन जोड़ कर पूरा किया जाता है।

अंत में दोनों पक्षों से समान यौगिक के अणुओं को काट कर समीकरण संतुलित किया जाता है।

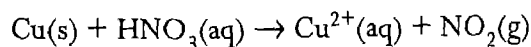
इस विधि में विभिन्न पदों को स्पष्ट करने के लिए अब हम कुछ उदाहरणों का वर्णन करेंगे।

उदाहरण 9.7

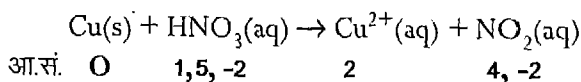
कॉपर धातु नाइट्रिक अम्ल के साथ अभिक्रिया कर क्यूप्रिक आयन और नाइट्रोजन डाइऑक्साइड बनाता है। इस अभिक्रिया से संबंधित संतुलित रासायनिक अभिक्रिया लिखिए।

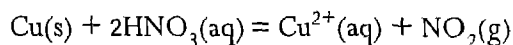
हल:

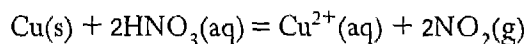
पद 1: ज्ञात अभिकारकों व उत्पादों के आधार पर समीकरण का खाका निम्नलिखित प्रकार से लिख सकते हैं:

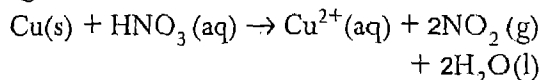
$$Cu(s) + HNO_3(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + NO_2(g)$$

पद 2: लिखे गए खाका समीकरण में प्रत्येक परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या लिखते हैं इन्हें गाढ़ी स्याही में दर्शाया गया है:

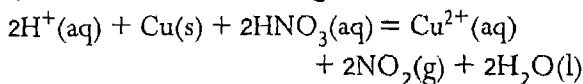
$$Cu(s) + HNO_3(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + NO_2(aq)$$

आ.सं. **O** **1,5, –2** **2** **4, –2**

पद 3: स्पष्ट है कि ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण संख्या में कोई परिवर्तन नहीं हुआ है, किंतु Cu की ऑक्सीकरण संख्या में 2 की वृद्धि तथा नाइट्रोजन की ऑक्सीकरण संख्या में एक की कमी हुई। इसलिए हम कह सकते हैं कि HNO_3 ऑक्सीकारक है और Cu अपचायक है। अब अपचायक के लिए ऑक्सीकरण संख्या में वृद्धि और ऑक्सीकारक के लिए कमी को समान बनाने के लिए HNO_3 को 2 से गुणा करेंगे। इस तरह समीकरण होगी,

$$Cu(s) + 2HNO_3(aq) = Cu^{2+}(aq) + NO_2(g)$$

पद 4: N परमाणुओं के संतुलन के लिए, हम NO_2 को 2 से गुणा करेंगे।

$$Cu(s) + 2HNO_3(aq) = Cu^{2+}(aq) + 2NO_2(g)$$

पद 5: H व O के अलावा बाकी सभी परमाणु संतुलित हो चुके हैं और O के संतुलन के लिए हम दाएं पक्ष में 2 जल के अणु जोड़ेगें,

$$Cu(s) + HNO_3(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2NO_2(g) + 2H_2O(l)$$

यह अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में होती है और इसलिए बायीं ओर H^+ जोड़कर समीकरण को संतुलित किया जाएगा। इस प्रकार हमें निम्नलिखित संतुलित समीकरण मिलेगा:

$$2H^+(aq) + Cu(s) + 2HNO_3(aq) = Cu^{2+}(aq) + 2NO_2(g) + 2H_2O(l)$$

अब यह समीकरण पूरी तरह संतुलित है।

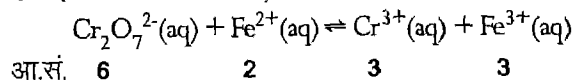
उदाहरण 9.8

अम्लीय माध्यम में डाईक्रोमेट आयन फेरस आयन के साथ अभिक्रिया कर फेरिक व क्रोमिक आयन देता है। इस अभिक्रिया से संबंधित संतुलित रासायनिक समीकरण लिखिए।

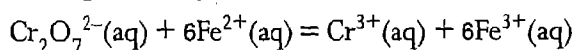
हल:

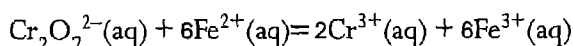
पद 1: अभिक्रिया जलीय अम्लीय माध्यम में होती है, और हम इसका खाका समीकरण लिखते हैं:

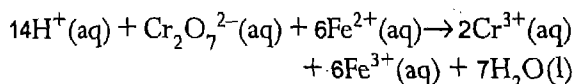
$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Cr^{3+}(aq) + Fe^{3+}(aq)$$

आ.सं. **6** **2** **3** **3**

पद 2: डाईक्रोमेट आयन में अमोनियम की ऑक्सीकरण संख्या +6 है और क्रोमिक आयन में यह +3 में बदल जाती है। Fe^{2+} की ऑक्सीकरण संख्या 2 है और Fe^{3+} की 3 है। इसलिए डाईक्रोमेट ऑक्सीकारक और फेरस आयन अपचायक के रूप में कार्य करता है।

पद 3: क्रोमियम परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या में 3 की कमी हुई है और 2 क्रोमियम परमाणु वाले डाइक्रोमेट आयन में कुल कमी 6 है। आयरन की ऑक्सीकरण संख्या में 1 की वृद्धि हुई है। ऑक्सीकारक की ऑक्सीकरण संख्या में कमी और अपचायक के लिए वृद्धि को समान करने के लिए उचित गुणांकों से गुणा कर हमे मिलता है:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6Fe^{2+}(aq) = Cr^{3+}(aq) + 6Fe^{3+}(aq)$$

पद 4: अब H व O के अतिरिक्त अन्य सभी परमाणुओं को संतुलित करने पर हम पाते हैं:

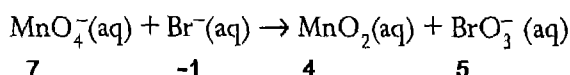
$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6Fe^{2+}(aq) = 2Cr^{3+}(aq) + 6Fe^{3+}(aq)$$

पद 5: ऑक्सीजन परमाणुओं की संख्या संतुलित करने के लिए हम दाएं पक्ष में 7 जल के अणु जोड़ेंगे। अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में हो रही है, इसलिए H परमाणुओं की संख्या के संतुलन के लिए हम बांई ओर 14 हाइड्रोजन आयन जोड़ेंगे और इस तरह हमें संतुलित समीकरण प्राप्त होगा:

$$14H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6Fe^{2+}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 6Fe^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$$

उदाहरण 9.9

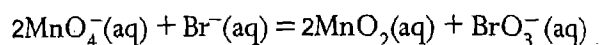
क्षारीय माध्यम में परमैंगनेट आयन ब्रोमाइड आयन के साथ अभिक्रिया कर मैंगनीज डाइ-ऑक्सॉइड व ब्रोमेट आयन देता है। इस अभिक्रिया के लिए संतुलित समीकरण लिखिए।

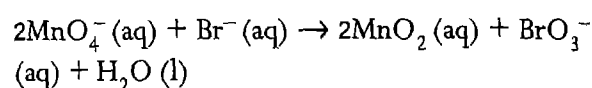
हल:

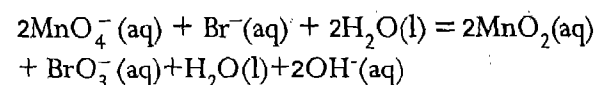
पद 1: पहले खाका समीकरण लिखें:

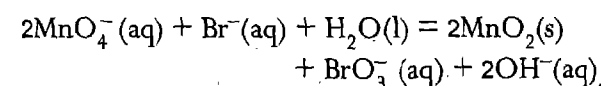
$$\underset{7}{MnO_4^-}(aq) + \underset{-1}{Br^-}(aq) \rightarrow \underset{4}{MnO_2}(aq) + \underset{5}{BrO_3^-}(aq)$$

पद 2: उपर्युक्त समीकरण में ऑक्सीकारक व अपचायक परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्याएं गाढ़ी स्याही में दर्शाई गई हैं। यहां परमैंगनेट आयन ऑक्सीकारक है और ब्रोमाइड आयन अपचायक है।

पद 3: Mn की ऑक्सीकरण संख्या 7 से 4 तक कम हो गई (अर्थात् 3 की कमी) और Br के लिए वह –1 से 5 तक बढ़ गई (अर्थात् 6 की बढ़त)। अपचायक (ब्रोमाइड आयन) की ऑक्सीकरण संख्या में वृद्धि और ऑक्सीकारक (परमैंगनेट आयन) की ऑक्सीकरण संख्या में कमी को समान बनाने के लिए परमैंगनेट आयन को गुणांक 2 से गुणा करते हैं। तत्पश्चात् O तथा H के अतिरिक्त अन्य परमाणुओं की संख्या संतुलित करने पर समीकरण मिलती है:

$$2MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) = 2MnO_2(aq) + BrO_3^-(aq)$$

पद 4: अब O परमाणु की संख्या संतुलित करने के लिए हम दाएं पक्ष में एक जल का अणु जोड़ेंगे:

$$2MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) \rightarrow 2MnO_2(aq) + BrO_3^-(aq) + H_2O(l)$$

पद 5: अभिक्रिया क्षारीय माध्यम में हो रही है, अतः 2 होइड्रोजन परमाणुओं के संतुलन के लिए हम बाएं पक्ष में जल के 2 अणु और दाएं पक्ष में दो हाइड्रॉक्सिल आयन जोड़ेंगे। इस तरह हमें मिलेगा:

$$2MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) + 2H_2O(l) = 2MnO_2(aq) + BrO_3^-(aq) + H_2O(l) + 2OH^-(aq)$$

अब हम पाएंगे कि दोनों ओर से जल का एक अणु निरस्त किया जा सकता है, अंत में हमें संतुलित समीकरण मिलता है:

$$2MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) + H_2O(l) = 2MnO_2(s) + BrO_3^-(aq) + 2OH^-(aq)$$

9.3.2 अर्द्ध-अभिक्रिया विधि

इस पद्धति में सबसे पहले हम खाका समीकरण में ऑक्सीकारक व अपचायक की पहचान करते हैं और उसके बाद रेडॉक्स अभिक्रिया को दो अर्द्ध-अभिक्रियाओं में लिखा जाता है जिनका संबंध ऑक्सीकरण व अपचयन से होता है। नीचे लिखे विभिन्न पदों में क्रमबद्ध ढंग से समीकरण का संतुलन किया गया है।

पद 1: खाका समीकरण को लिख कर अपचायक व ऑक्सीकारक को पहचानें।

पद 2: ऑक्सीकारक व अपचयन के लिए अलग–अलग अर्द्ध अभिक्रियाएं लिखें।

पद 3: पूर्व विधि की तरह O व H सहित अन्य सभी परमाणुओं को संतुलित करते हुए अर्द्ध-अभिक्रिया को संतुलित

करें। यहां आवेश का संतुलन भी करते हैं। तथा यदि आवश्यक हो तो दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं की समीकरणों के दोनों पक्षों में से किसी एक पक्ष की ओर इलेक्ट्रॉन जोड़ कर भी इसे संतुलित किया जाता है।

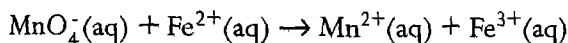
पद 4: अर्द्ध–अभिक्रियाओं के समीकरणों को उचित गुणांकों द्वारा गुणा करें ताकि दोनों समीकरणों से संबंधित इलेक्ट्रॉनों की संख्याएं समान हों। अब दोनों समीकरणों को जोड़िए और दोनों पक्षों से इलेक्ट्रॉन व अन्य सामान्य इकाइयों (यौगिक या आयन) को निरस्त कीजिए। अब हम कुछ उदाहरणों की सहायता से इस पद्धति को समझेंगे।

उदाहरण 9.10

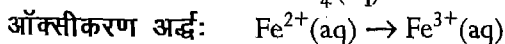
अम्लीय माध्यम में परमैंगनेट आयन फेरस आयन के साथ अभिक्रिया कर Fe^{3+} और Mn^{2+} आयन होता है। इस अभिक्रिया के लिए संतुलित समीकरण लिखें।

हल:

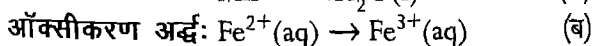
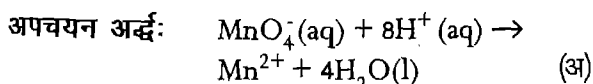
पद 1 और 2: 1 और 2 खाका समीकरण:

$$MnO_4^-(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + Fe^{3+}(aq)$$

ऊपर लिखे समीकरण से यह स्पष्ट है कि परमैंगनेट आयन अपचयित हो रहा है (आ. सं. 7 से घट कर 2 हो रही है) और फेरस आयन ऑक्सीकृत हो रहा है (आ. सं. 2 से बढ़कर 3 हो जाती है)। अब हम दोनों अर्द्ध अभिक्रियाएं लिखेंगे:

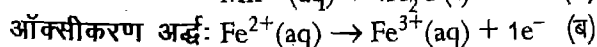
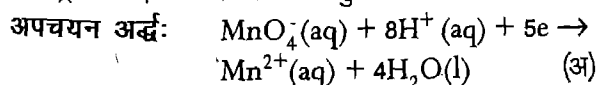
अपचयन अर्द्ध: $MnO_4^-(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq)$

ऑक्सीकरण अर्द्ध: $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq)$

पद 3: यह स्पष्ट है कि अन्य परमाणुओं के संदर्भ में अर्द्ध–अभिक्रियाएं पहले से ही संतुलित हैं और अब आक्सीजन परमाणुओं को जल के अणु जोड़कर और हाइड्रोजन परमाणुओं को हाइड्रोजन आयन (अम्लीय माध्यम) जोड़कर संतुलित करते हैं।

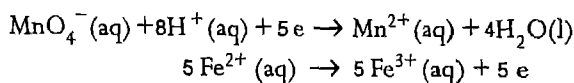
अपचयन अर्द्ध: $MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O(l)$ (अ)

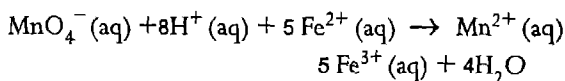
ऑक्सीकरण अर्द्ध: $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq)$ (ब)

पद 4: अपचयन अभिक्रिया (अ) में बायीं ओर आवेशों का योग +7 है, जबकि दायीं ओर यह +2 है, इसलिए हम बायीं ओर 5 इलेक्ट्रॉन जोड़कर आवेश संतुलित कर सकते हैं। इसी तरह ऑक्सीकरण अभिक्रिया (ब) में, दायीं ओर एक इलेक्ट्रॉन जोड़कर आवेशों का संतुलन किया जा सकता है।

अपचयन अर्द्ध: $MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$ (अ)

ऑक्सीकरण अर्द्ध: $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 1e^-$ (ब)

जैसी अपेक्षा थी, ऊपर लिखे सभी कारणों से स्पष्ट है कि अपचयन अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉनों की आवश्यकता होती है, जबकि ऑक्सीकरण अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉन निष्कासित होते हैं। अर्द्ध अभिक्रियाएं एक साथ होती हैं, अतः अपचयन अभिक्रिया में उपयोग होने वाले इलेक्ट्रानों की संख्या आक्सीकरण अभिक्रिया में निष्कासित इलेक्ट्रानों की संख्या के समान होगी। इसके लिए हम अर्द्ध अभिक्रिया समीकरणों को उचित गुणांकों से गुणा कर सकते हैं। यहां केवल आक्सीकरण अर्द्ध–अभिक्रिया समीकरण को 5 से गुणा करने की आवश्यकता है।

$$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$

$$5Fe^{2+}(aq) \rightarrow 5Fe^{3+}(aq) + 5e$$

दोनों अर्द्ध–अभिक्रियाओं को जोड़कर तथा दोनों तरफ के इलेक्ट्रानों की संख्या को निरस्त करने पर निम्न संतुलित समीकरण प्राप्त होती है।

$$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5Fe^{2+}(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) \; 5Fe^{3+}(aq) + 4H_2O$$

छात्रों के लिए प्रयोग

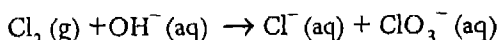
पोटैशियम परमेंगनेट का विलयन बना कर भिन्न परखनलियों में इसका विलयन डालिए। इनमें से कुछ नलियों में तनु सल्फ्यूरिक अम्ल डालो और सोडियम सल्फाइट, ऑक्सेलिक अम्ल और फेरस सल्फेट सदृश कुछ अपचायकों के विलयन डालिए और रंग में परिवर्तन को नोट कीजिए तथा प्रेक्षणों की रेडॉक्स अभिक्रियाओं के माध्यम से व्याख्या कीजिए। पोटैशियम परमैंगनेट विलयन की जगह पोटैशियम डायक्रोमेट विलयन लेकर उपर्युक्त प्रयोग दुहराइए।

उदाहरण 9.11

क्षार के सांद्र घोल में क्लोरीन गैस प्रवाहित करने पर हमें क्लोराइड और क्लोरेट आयन प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया के लिए संतुलित समीकरण लिखिए।

हल:

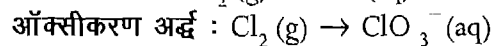
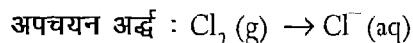
पद 1: खाका समीकरण

$$Cl_2(g) + OH^-(aq) \rightarrow Cl^-(aq) + ClO_3^-(aq)$$

स्पष्ट है कि क्लोरीन गैस में क्लोरीन परमाणु की आक्सीकरण संख्या 0 है जबकि क्लोराइड आयन में यह –1 और क्लोरेट आयन में +5 है। क्लोरीन गैस एक साथ

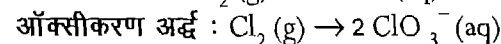
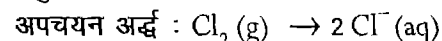
अपचयित व ऑक्सीकृत हो रही है तथा दोनों अर्द्ध–अभिक्रियाओं* में यह उपस्थित है।

पद 2 : दोनों अर्द्ध–अभिक्रियाएं इस तरह लिखी जा सकती हैं :

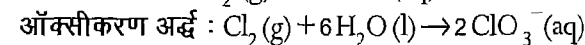
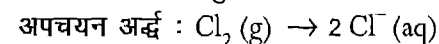
अपचयन अर्द्ध : $Cl_2 (g) \rightarrow Cl^- (aq)$

ऑक्सीकरण अर्द्ध : $Cl_2 (g) \rightarrow ClO_3^- (aq)$

पद 3 : O व H के अतिरिक्त अन्य सभी परमाणुओं को संतुलित करने पर :

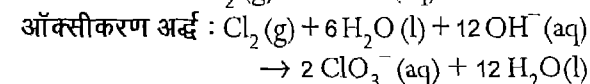
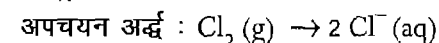
अपचयन अर्द्ध : $Cl_2 (g) \rightarrow 2\,Cl^- (aq)$

ऑक्सीकरण अर्द्ध : $Cl_2 (g) \rightarrow 2\,ClO_3^- (aq)$

परमाणुओं के संतुलन के लिए ऑक्सीजन की कमी वाले पक्ष की ओर जल के अनु जोड़ने पर :

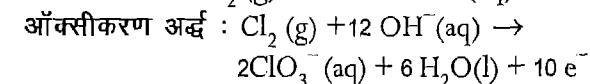
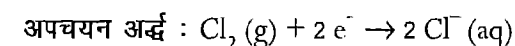
अपचयन अर्द्ध : $Cl_2 (g) \rightarrow 2\,Cl^- (aq)$

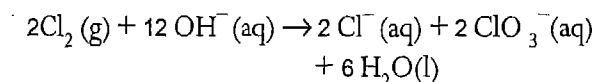
ऑक्सीकरण अर्द्ध : $Cl_2 (g) + 6\,H_2O (l) \rightarrow 2\,ClO_3^- (aq)$

यह अभिक्रिया क्षारीय माध्यम में हो रही है इसलिए हाइड्रोजन परमाणुओं को संतुलित करने के लिए कमी वाले पक्ष की तरफ जल के अणु जोड़ते हैं और समान संख्या में हाइड्रॉक्सिल आयन विपरीत पक्ष में जोड़ते हैं:

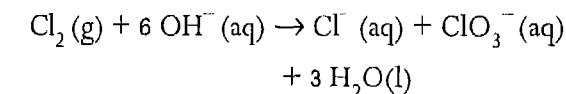
अपचयन अर्द्ध : $Cl_2 (g) \rightarrow 2\,Cl^- (aq)$

ऑक्सीकरण अर्द्ध : $Cl_2 (g) + 6\,H_2O (l) + 12\,OH^- (aq) \rightarrow 2\,ClO_3^- (aq) + 12\,H_2O(l)$

इलेक्ट्रॉन जोड़कर आवेशों का संतुलन कर और दोनों पक्षों में सामान्य अणुओं को निरस्त करने पर प्राप्त होती है।

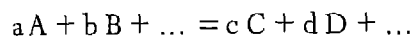
अपचयन अर्द्ध : $Cl_2 (g) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^- (aq)$

ऑक्सीकरण अर्द्ध : $Cl_2 (g) + 12\,OH^- (aq) \rightarrow 2ClO_3^- (aq) + 6\,H_2O(l) + 10\,e^-$

अपचयन अर्द्ध को 5 से गुणा करके दोनों अर्धअभिक्रिया समीकरणों को जोड़ने पर निम्न अभिक्रिया समीकरण प्राप्त होती है :

$$2Cl_2 (g) + 12\,OH^- (aq) \rightarrow 2\,Cl^- (aq) + 2\,ClO_3^- (aq) + 6\,H_2O(l)$$

ऊपर लिखी समीकरण संतुलित है पर इसके स्टॉइकियोमीट्री (रस समीकरणमिती) गुणांक न्यूनतम नहीं हैं। जिसे हम दोनों पक्षों को 2 से विभाजित करके प्राप्त कर सकते हैं।

$$Cl_2 (g) + 6\,OH^- (aq) \rightarrow Cl^- (aq) + ClO_3^- (aq) + 3\,H_2O(l)$$

ऊपर लिखे उदाहरणों से यह स्पष्ट है कि अभिक्रिया को अपचयन और आक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रियाओं में विखंडित करते हुए इन अर्द्ध-अभिक्रियाओं में उपस्थित आयनों के आवेश इलेक्ट्रॉन जोड़कर संतुलित किए जाते हैं। इस पद्धति को **आयन-इलेक्ट्रान पद्धति** भी कहा जाता है। अगले खंड में हम देखेंगे कि विद्युत रासायनिक सेल में ये अर्द्ध–अभिक्रियाएं कैसे घटित होती हैं।

9.3.3 रेडाक्स अभिक्रियाओं की स्टॉइकियोमीट्री

$$aA + bB + \ldots = cC + dD + \ldots$$

एक संतुलित रासायनिक समीकरण है। इस समीकरण द्वारा वर्णित सामान्य रासायनिक अभिक्रिया में A, B ... अभिकारक हैं और C, D ... उत्पाद हैं। गुणांक a, b ... c, d ... स्टॉइकियोमीट्री (इस समीकरण मिति) गुणांक कहलाते हैं। इनसे अभिक्रिया में उपयुक्त अभिकारकों तथा बने उत्पादों की मोल संख्याओं का ज्ञान होता है। पिछले खंड में हमने रेडॉक्स समीकरणों का संतुलन करना और सभी अभिकारकों और उत्पादों के स्टॉईकियोमीट्री गुणांक ज्ञात करना सीखा। रेडाक्स अभिक्रियाओं में आनुपातिक परिमाणों की गणना करते हुए इन गुणांकों को हमेशा ध्यान में रखना आवश्यक है। रेडाक्स अभिक्रियाओं पर आधारित आयतनी अनुमापनों में ये गणनाएं बहुत महत्वपूर्ण हैं। फेरस आयन की मात्रा के अनुमापन के लिए अम्लीय परमैंगनेट आयन का उपयोग किया जाता है। अगर हम $KMnO_4$ और $FeSO_4\ 7H_2O$ अभिकारकों का उपयोग करें तो हम जानते हैं कि प्रति मोल पोटैशियम परमैगनेट के लिए हम 5 मोल फेरस सल्फेट का उपयोग करते हैं। पूर्व में तुल्यांकी भार और नार्मलता की धारणाओं का परिचय देते हुए इस तथ्य को ध्यान में रखा गया था। आजकल अपेक्षाकृत अधिक स्वीकार्य पद **मोल धारणा** को देखते हुए, *सभी गणानाऐं मोल धारणा और ग्राम अणुकता (मोलरता) के आधार पर ही की जाती हैं* (एकक–1)।

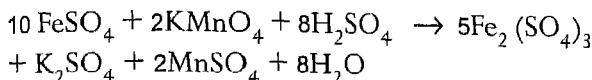
रासायनिक प्रयोगशालाओं में रेडाक्स अभिक्रियाओं पर आधारित आयतनी अनुमापन सामान्यतः किए जाते हैं। अगर हमें अपचायक और आक्सीकारक की मोलरताएं और अनुमापन में प्रयुक्त उनके आयतन ज्ञात हों तथा n_1 और n_2 उनके स्टाइकियोमीट्रिक गुणांक हों तो आयतनी गणना के लिए

**ऐसी अभिक्रियाएं जिनमें कोई स्पीशीज दो ऑक्सीकरण अवस्थाओं (पहले की अपेक्षा निम्न उच्च) में आनुपातिक रूप में बंट जाता है, असमानुपातन तथा (डिस्–प्रोप्रोर्शनेशन) अभिक्रियाएं कहलाती हैं। तत्वों के रासायनिक गुणधर्मों का अध्ययन करते हुए आप इस प्रकार की अभिक्रियाओं के बारे में पढ़ेंगे।*

निम्नलिखित समीकरण का उपयोग करना संभव है:

$\frac{M_1V_1}{n_1} = \frac{M_2V_2}{n_2}$ आयतनी आँकलन के लिए

उदाहरणतः, $KMnO_4$ द्वारा $FeSO_4$ के अनुमापन में संतुलित रासायनिक समीकरण है:

$10\,FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$

यदि $FeSO_4$ रसायन '1' है तथा $KMnO_4$ रसायन '2' है, तो यह समीकरण बन जाता है:

$\frac{M_1V_1}{10} = \frac{M_2V_2}{2}$ या $\frac{M_1V_1}{5} = \frac{M_2V_2}{1}$

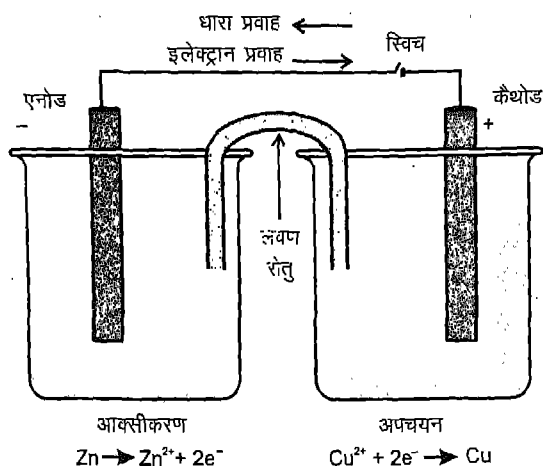
यदि तीन राशियों का मान ज्ञात हो तो अज्ञात राशि की गणना उपर्युक्त समीकरण की सहायता से की जा सकती है।

9.4 विद्युत-रासायनिक सेल

अधिनियम 9.9 से संबंधित प्रयोग में हमने देखा था कि कॉपर सल्फेट के घोल में जिंक की छड़ डालने पर रेडाक्स अभिक्रिया होती है और अभिक्रिया के दौरान जिंक, जिंक आयन में ऑक्सीकृत हो जाता है और कॉपर आयन अपचयित होकर कॉपर धातु में परिवर्तित हो जाते हैं। इसका कारण जिंक से इलेक्ट्रानों का सीधे (प्रत्यक्ष) कॉपर आयन में स्थानान्तरण है। इस अभिक्रिया में ऊष्मा भी मुक्त होती है। अब हम इसी प्रयोग को इस तरह रूपांतरित करेंगे कि समान रेडाक्स अभिक्रिया के लिए इलेक्ट्रानों का स्थानान्तरण परोक्ष रूप से होगा और ऊष्मा ऊर्जा विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित होगी। इसके लिए कॉपर सल्फेट घोल से जिंक धातु का पृथक्करण आवश्यक है। हम एक बीकर में कॉपर सल्फेट घोल लेकर उसमें कॉपर की छड़ या पत्ती डालते हैं। एक दूसरे बीकर में जिंक सल्फेट घोल लेकर उसमें जिंक की छड़ या पत्ती डाल देते हैं। किसी भी बीकर में कोई अभिक्रिया नहीं होती है तथा दोनों बीकरों में धातु और इसके लवण के घोल के अंतरापृष्ठ पर एक ही रसायन के अपचयित और ऑक्सीकृत रूप एक साथ उपस्थित होते हैं। ये अपचयन और आक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रियाओं में उपस्थित स्पीशीज को दर्शाते हैं। **आक्सीकरण या अपचयन अर्द्ध-अभिक्रियाओं में भाग ले रहे पदार्थ के आक्सीकृत और अपचयित स्वरूपों के एक साथ उपस्थित होने को रेडॉक्स युग्म कहा जाता है।**

यह ऑक्सीकृत स्वरूप तथा अपचयित स्वरूप के मध्य एक तिरछी या आड़ी रेखा लिखकर दर्शाया जाता है। रेखा अंतरापृष्ठ (जैसे ठोस/घोल) दर्शाती है। उदाहरण के लिए उपर्युक्त प्रयोग में दोनों रेडाक्स युग्म Zn^{2+}/Zn और Cu^{2+}/Cu लिखकर दर्शाए जाते हैं। दोनों ही के लिए ऑक्सीकृत स्वरूप को अपचयित स्वरूप के पहले लिखा जाता है। अब हम कॉपर सल्फेट के घोल वाले बीकर को जिंक सल्फेट के घोल वाले बीकर के दायीं ओर रखेंगे (चित्र 9.2)। दोनों बीकरों में घोलों को हम लवण सेतु से जोड़ेंगे (लवण सेतु U आकृति की एक नली है, जिसमें पोटेशियम क्लोराइड या अमोनियम लाइट्रेट का घोल होता है। अक्सर इस घोल को ऐगार ऐगार के साथ उबालकर और बाद में ठंडा कर जेली जैसी संरचना में U नली में डालकर गाढ़ा किया जाता है)। यह दोनों विलयनों को बिना एक दूसरे से मिलाए हुए वैद्युत सम्पर्क प्रदान करता है। जिंक और कॉपर की छड़ों को ऐमीटर और ऑन/ऑफ स्विच के प्रावधान के साथ धातु तारों से जुड़ा जाता है। चित्र 9.2 में दर्शाए गए इस व्यवस्था को **डैनिएल सेल** कहते हैं। जब स्विच आफ (बुझी) स्थिति में होती है, तो किसी भी बीकर में अभिक्रिया नहीं होती और धातु की तार से विद्युत-धारा प्रवाहित नहीं होती। जैसे ही स्विच को आन (चालू) स्थिति में लाया जाता है, हम निम्नलिखित अवलोकन करते हैं:

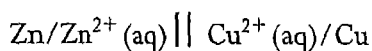
1. जिंक की छड़ घुलने लगती है और जिंक सल्फेट घोल अधिक सांद्र हो जाता है।
2. कॉपर सल्फेट का घोल और तनु हो जाता है और कॉपर धातु निक्षेपित होने लगता है। अभिक्रिया इस प्रकार होती है $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$। ध्यान दीजिए कि कॉपर सल्फेट घोल में जिंक की छड़ डुबोने पर भी यही अभिक्रिया होती है। अर्थात् इस तरह के आयोजन से हमने दो अर्द्ध-अभिक्रियाओं को एक दूसरे से अलग किया है ताकि एक बीकर में जिंक का ऑक्सीकरण होता है और दूसरे बीकर में कॉपर आयनों का अपचयन होता है।
3. अब Zn से Cu^{2+} को इलेक्ट्रॉनों का प्रत्यक्ष स्थानांतरण नहीं होता, बल्कि दोनों छड़ों को जोड़ती धातु की तार के द्वारा यह होता है, जैसा कि ऐमीटर में दर्शाए विद्युत-धारा के प्रवाह से स्पष्ट हो जाता है। लवण सेतु द्वारा आयनों के विस्थापन से एक बीकर से दूसरे बीकर में विद्युत धारा प्रवाहित होती है। हम जानते हैं कि कॉपर और जिंक की छड़ों में विभव

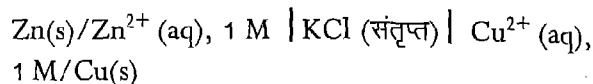
का अंतर होने पर ही विद्युत-धारा का प्रवाह संभव है।

चित्र 9.2 डैनियल सेल का आयोजन। ऐनोड पर जिंक के ऑक्सीकरण से निष्कासित इलेक्ट्रॉन बाहरी परिपथ से कैथोड तक पहुंचते हैं, जहां वे कॉपर आयनों को अपचयित करते हैं। सेल के अंदर लवण सेतु के जरिए आयनों के विस्थापन से परिपथ पूरा होता है। ध्यान दीजिए कि विद्युत प्रवाह की दिशा इलेक्ट्रानों के प्रवाह की दिशा के विपरीत है।

छात्रों के लिए प्रयोग :

- एक डैनियल सेल बनाइए और उच्च आँतरिक अवरोधयुक्त वोल्टमीटर द्वारा इसका विद्युत वाहक बल (इलैक्ट्रो-मोटिव फोर्स) मापिए। जिंक और कॉपर आयनों की सांद्रता परिवर्तित कर सेल के वि.वा.ब. पर इसका प्रभाव देखिए।
- अपने घर से विभिन्न प्रकार की बैटरियां एकत्र कीजिए और विद्युत ऊर्जा का उत्पादन करने वाली रेडाक्स अभिक्रियाओं को जानने का प्रयत्न कीजिए।

दो इलैक्ट्रोडों के बीच विभव का अंतर एक विशेष नाम विद्युत वाहक बल या वि.वा.ब. नामक द्वारा जाना जाता है। वोल्टाइक या गैल्वनिक सेल को निम्न तरह से दर्शाया जाता है

$Zn/Zn^{2+}(aq) || Cu^{2+}(aq)/Cu$

निम्नलिखित तरीके से सेल को दर्शाए जाने पर इलैक्ट्रोडों की अवस्था और जलीय रसायनों की सांद्रता के बारे में अधिक जानकारी दी जा सकती है:

$Zn(s)/Zn^{2+}(aq)$, 1 M | KCl (संतृप्त) | $Cu^{2+}(aq)$, 1 M/Cu(s)

इससे हमें यह सूचना मिलती है कि Zn और कॉपर इलैक्ट्रोड ठोस स्वरूप में हैं और कॉपर और जिंक आयन दोनों की सांद्रता बराबर है और उसका मान 1M है और दो अर्द्ध सेल पोटैशियम अंतरापृष्ठ पर दो विपरीतमुखी अभिक्रियाएं हैं जिनमें (i) घोल से धातु आयनों की धातु इलैक्ट्रोडों पर निक्षेपित होने की प्रवृत्ति है जिससे इलैक्ट्रोड धनात्मक हो जाते हैं (ii) धातु परमाराद्ध को धातु आयनों के रूप में घोल में जाने की प्रवृत्ति है जिससे इलैक्ट्रोड पर इलेक्ट्रान छूट जा रहे हैं। तथा इलेक्ट्रोड ऋणात्मक हो जाते हैं।

साम्य की स्थिति में आवेश पृथक हो जाते हैं और दो विपरीतमुखी अभिक्रियाओं की प्रवृत्तियों के अनुसार घोल की तुलना में इलेक्ट्रोड धनात्मक या ऋणात्मक रूप से आवेशित हो सकते हैं। अतः दोनों इलैक्ट्रोडों पर विद्युत-विभव उपस्थित है और जैसे ही स्विच को *ऑन* स्थिति पर लाया जाता है। इलेक्ट्रान ऋणात्मक इलेक्ट्रोड से अपेक्षाकृत कम ऋणात्मक या धनात्मक इलैक्ट्रोड की ओर या धनात्मक इलेक्ट्रोड से अपेक्षाकृत अधिक धनात्मक इलैक्ट्रोड की ओर प्रवाहित होते हैं। इलैक्ट्रान-प्रवाह की विपरीत दिशा में विद्युत-धारा प्रवाहित होती है। **अब यह स्वीकृत मान्यता है कि हम गैलवनिक सेल के प्रदर्शन में ऋणात्मक इलेक्ट्रोड को बायीं ओर रखते हैं। इस मान्यता के अनुसार सेल का विद्युत-वाहक बल (ई.एम.एफ.) धनात्मक होता है इसका मान दायीं ओर के अर्द्ध सेल के विभव तथा बायीं ओर के अर्द्ध सेल के विमव के अंतर के बराबर होता है।** यह ध्यान देने योग्य है कि प्रत्येक रेडाक्स युग्म एक अर्द्ध सेल बनाता है किन्तु हर अर्द्ध सेल का विभव हम माप नहीं सकते, केवल दो अर्द्ध सेलों के विभवों का अंतर मापा जा सकता है, इसे सेल का ई.एम.एफ. (वि.वा.ब.) कहते हैं। फिर भी हर अर्द्ध सेल का विभव स्पीशीज के ऑक्सीकृत एवं अपचयित दोनों स्वरूपों की सक्रियता (अपेक्षाकृत कम सांद्रताओं में यह मोलरता के बराबर होती है) पर निर्भर करता है। अतः, जैसे जैसे जिंक आयन की सांद्रता बढ़ती है और कॉपर आयन की कम होती है, सेल का वि.वा.ब (ई.एम.एफ.) कम होता जाता है जब तक यह शून्य न हो जाए। इस समय दोनों इलैक्ट्रोडों का विभव बराबर होता है।

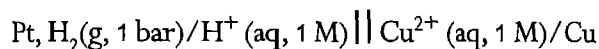
अगर हम एक इलैक्ट्रोड (अर्द्ध सेल) के विभव का कुछ भी मान ले लें, तो इसके सापेक्ष दूसरे का मान निकाला जा सकता है। ऐसी मान्यता है कि **मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड**

नामक अर्द्ध सेल जिसे Pt, $H_2(g)/H^+(aq)$ लिख कर दर्शाते हैं का प्रत्येक ताप पर विभव शून्य होता है। मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड में प्लैटिनम इलेक्ट्रोड है, जिस पर प्लेटिनम ब्लैक का लेप चढ़ा होता है। इस इलैक्ट्रोड को अम्लीय घोल में डाला जाता है और उसमें से हाइड्रोजन गैस को बुदबुदों में प्रवाहित किया जाता है। हाइड्रोजन के अपचयित और आक्सीकृत दोनों स्वरूपों की सक्रियता का मान एक है। अर्थात् हाइड्रोजन गैस की फ्यूगैसिटी एक है (करीब 1 दाब पर) और घोल में हाइड्रोजन आयन की सक्रियता एक (करीब 1 मोलर HCl घोल) है।

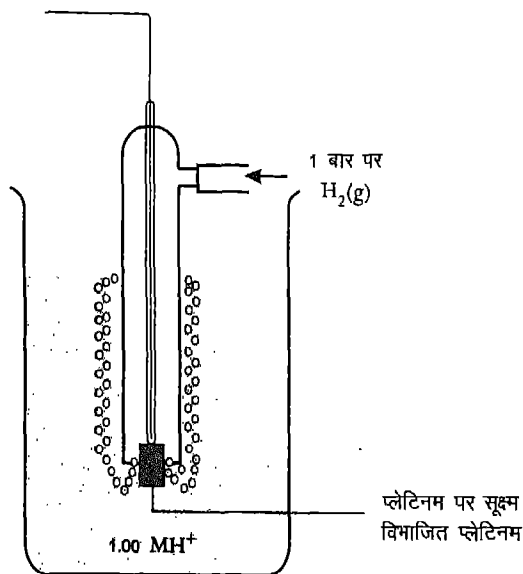
298 K पर मानक **हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड** को बांई ओर तथा अन्य दूसरे अर्द्ध सेल को दायीं ओर लेकर (मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड दूसरा अर्द्ध-सेल) बनाए गए सेल के वि.वा.ब. (ई.एम.एफ.) का मान दूसरे अर्द्ध सेल का अपचयन विभव का मान बनाता है। यदि दायीं ओर की अर्द्ध सेल में उपस्थित स्पीशीज की ऑक्सीकृत और अपचयित स्वरूपों की सक्रियता* के मान एक हैं, तो सेल का वि.वा.ब. दायीं ओर के सेल के मानक अपचयन विभव के बराबर होगा।

$$E^0 = E^0_R - E^0_L = E^0_R - 0 = E^0_R$$

क्योंकि मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्राड के लिए E^0_L शून्य है।

$Pt, H_2(g, 1\ bar)/H^+(aq, 1\ M) || Cu^{2+}(aq, 1\ M)/Cu$

सेल का मापित वि.वा.ब. 0.34 V है और यही $Cu^{2+}(aq, (M) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ अभिक्रिया से संबंधित अर्द्ध सेल का मानक अपचयन विभव भी है।

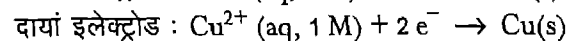
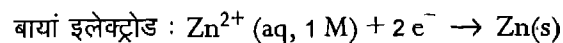
इसी तरह $Pt, H_2(g, 1\ bar)/H^+(aq, 1M) || Zn^{2+}(aq, 1M)/Zn$ सेल का मापित वि.वा.ब. – 0.76 V है, जो कि $Zn^{2+}(aq, 1\ M) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$ अर्द्ध सेल अभिक्रिया के मानक अपचयन विभव के तुल्य है।

पहली स्थिति में धनात्मक अपचयन विभव का अर्थ है कि उपर्युक्त मानक स्थितियों में हाइड्रोजन आयन Cu को आकसीकृत नहीं कर सकता (या वैकल्पिक रूप से हम कह सकते हैं कि हाइड्रोजन गैस कॉपर आयन को अपचयित कर सकती है)। यहां यह बतलाया जा सकता है कि Cu, HCl में घुलता नहीं है।

चित्र 9.3 मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड एक प्लैटिनम इलेक्ट्रोड है जिस पर प्लैटिनम ब्लैक का लेप चढ़ा होता है। इस इलेक्ट्रोड को अम्लीय घोल (हाइड्रोजन आयन मोलरता ~1) में डुबोया जाता है, जिसमें से बुदबुदों में ~ 1 bar दाब पर हाइड्रोजन गैस प्रवाहित की जाती है। सेल अभिक्रिया है: $2H^+(aq, 1\ M) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g, 1\ bar)$ और स्वेच्छा से $E^0 = 0$ चुना जाता है।

नाइट्रिक अम्ल में Cu, नाइट्रेट आयन द्वारा ऑक्सीकृत होता है न कि हाइड्रोजन आयन से। दूसरी स्थिति में मानक अपचयन विभव के ऋणात्मक मान से पता चलता है कि हाइड्रोजन आयन जिंक को आक्सीकृत कर सकता है (या जिंक हाइड्रोजन आयन को अपचयित कर सकता है)

इसको ध्यान में रख, चित्र 9.1 में अंकित डैनियल सेल की अर्द्ध–अभिक्रियाओं को निम्नलिखित प्रकार से लिख सकते हैं:

बायां इलेक्ट्रोड : $Zn^{2+}(aq, 1\ M) + 2\ e^- \rightarrow Zn(s)$

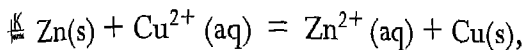
दायां इलेक्ट्रोड : $Cu^{2+}(aq, 1\ M) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$

दायीं ओर की इलेक्ट्रोड की उपचयन अभिक्रिया में से बाई ओर की इलैक्ट्रोड की अपचयन अभिक्रिया को घटाने पर सेल की अभिक्रिया बनती है तथा निम्नलिखित समीकरण प्राप्त होती है।

* *विशुद्ध ठोसों और द्रवों की सक्रियता एकक मानी जाती है और तनु जलीय घोलों में किसी रसायन की सक्रियता उसकी मोलरता के निकट मानी जाती है। गैसीय पदार्थ के लिए सक्रियता को बार की एकक में आंशिक दाब के बराबर लिखा जाता है। अतः 1 bar के दाब पर गैसीय पदार्थ की सक्रियता एक के करीब होगी।*

तालिका 9.1 298K पर मानक इलेक्ट्रोड विभव

आयन जलीय स्पीशीज के रूप में उपस्थित हैं तथा H_2O द्रव के रूप में। गैस एवं ठोस को 'g' तथा 's' गया है।

	अभिक्रिया आक्सीकृत स्वरूप + ne-	→ अपचयित स्वरूप		E^0 / V
प्रबलतम ऑक्सीकारक	$F_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2F^-$	दुर्बलतम अपचायक	2.87
	$Co^{3+} + e^-$	$\rightarrow Co^{2+}$		1.81
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow 2H_2O$		1.78
	$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$		1.61
	$Au^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Au(s)$		1.50
↑	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$		1.49
	$Cl_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2Cl^-$		1.36
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	$\rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$		1.33
	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2O$		1.23
	$Br_2(l) + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-$		1.09
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	$\rightarrow NO(g) + 2H_2O$		0.97
	$2Hg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Hg_2^{2+}$		0.92
	$Ag^+ + e^-$	$\rightarrow Ag(s)$		0.80
	$Fe^{3+} + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}$		0.77
	$O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2O_2$		0.68
	$I_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow 2I^-$		0.54
	$Cu^+ + e^-$	$\rightarrow Cu(s)$		0.52
	$Cu^+ + 2e^-$	$\rightarrow Cu(s)$		0.34
ऑक्सीकारक की बढ़ती सामर्थ्य	$AgCl(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Cl^-$	अपचायक की बढ़ती सामर्थ्य	0.22
	$AgBr(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Br^-$		0.10
	$2H^+ + 2e^-$	**→ H2(g)**		**0.00**
	$Pb^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s)$		-0.13
	$Sn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Sn(s)$		-0.16
	$Ni^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ni(s)$		-0.25
	$Fe^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Fe(s)$		-0.44
	$Cr^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Cr(s)$		-0.74
	$Zn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Zn(s)$		-0.76
	$Al^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Al(s)$		-1.66
	$Mg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Mg(s)$		-2.36
	$Na^+ + e^-$	$\rightarrow Na(s)$		-2.71
	$Ca^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ca(s)$		-2.87
	$K^+ + e^-$	$\rightarrow K(s)$	↓	-2.93
दुर्बलतम ऑक्सीकारक	$Li^+ + e^-$	$\rightarrow Li(s)$	प्रबलतम अपचायक	-3.05

$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) = Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$,

सेल का वि.वा.व. $= E^0 = E^0_R - E^0_L$

$= 0.34 - (-0.76) = 1.10\,V$

बायीं ओर की का इलेक्ट्रोड (ऐनोड) दायीं ओर के इलेक्ट्रोड (कैथोड) की तुलना में ऋणात्मक है। **ऐनोड पर आक्सीकरण तथा कैथोड पर अपचयन होता है।** अंतर्राष्ट्रीय परिपाटी के अनुसार अब मानक अपचयन विभवों को **मानक इलैक्ट्रोड विभव** कहा जाता है। मानक इलेक्ट्रोड विभव महत्वपूर्ण है हम इनसे अधिक उपयोगी जानकारी प्राप्त कर सकते हैं। तालिका 9.1 में कुछ चुने हुए अर्द्ध–सेलों के मानक इलेक्ट्रोड विभव दिए गए हैं। यदि मानक इलैक्ट्रोड विभव का मान शून्य से अधिक है तो **स्पीशीज का अपचयित स्वरूप हाइड्रोजन गैस की तुलना में अधिक स्थाई होगा। इसी तरह मानक इलेक्ट्रोड विभव ऋणात्मक होने पर स्पीशीज के अपचयित स्वरूप की तुलना में हाइड्रोजन गैस अधिक स्थाई है।** तालिका में फ्लुओरीन का मानक इलेक्ट्रोड विभव सबसे अधिक है जिसका अर्थ है कि फ्लुओराइड गैस प्रबल ऑक्सीकारक है और फ्लुओराइड आयन बहुत ही कमजोर अपचायक है। लीथियम आयन का इलेक्ट्रोड विभव सबसे कम है, अतः लीथियम आयन बहुत ही दुर्बल ऑक्सीकारक है, जबकि लीथियम धातु प्रबल अपचायक है। तालिका 9.1 में ऊपर से नीचे जाने पर मानक एलेक्ट्रोड विभव कम हो रहा है और इसके साथ ही अभिक्रिया के बायीं ओर लिखी स्पीशीज की ऑक्सीकारक क्षमता कम हो रही है और दायीं ओर लिखी स्पीशीज की अपचायक की क्षमता बढ़ रही है। विज्ञान साहित्य में मानक अपचयन विभवों की अधिक विस्तृत तालिकाएं उपलब्ध हैं साम्य स्थिरांक और अन्य ऊष्मागतिकीय गुणधर्म ज्ञात करने के लिए इनका व्यापक उपयोग होता है। विद्युरासायनिक सेलों का व्यापक उपयोग विद्युत–अपघट्यों के सक्रियता गुणांकों, विलयन की p^H एवं विलेयता गुणनफल ज्ञात करने में तथा विभव मितीय अनुमापन के लिए होता है। मानक इलेक्ट्रोड विभवों के आधार पर अकार्बनिक और कार्बनिक स्पीशीज के स्थायित्व का परीक्षण आगे की ईकाइयों में करेंगे। बारहवीं कक्षा में हम विद्युत रासायनिक सेलों का अधिक विस्तार से अध्ययन करेंगे। कुछ उदाहरणों की सहायता से हम रेडॉक्स अभिक्रियाओं में मानक अपचयन विभवों के उपयोग की व्याख्या करेंगे।

1. *ऋणात्मक E^o का अर्थ है कि $H^+/H2$ युग्म की अपेक्षा रेडॉक्स युग्म अधिक प्रबल अपचायक है।*
2. *धनात्मक E^o का अर्थ है कि $H^+/H2$ युग्म की तुलना में रेडाक्स युग्म दुर्बल अपचायक है।*

उदाहरण 9.12

$Au^{3+}(aq) + 3e \rightleftharpoons Au(s)$ अभिक्रिया से संबंधित मानक इलेक्ट्रोड विभव 1.42 V है। बतलाइए कि 1 M HCl घोल में गोल्ड (सोना) घुलेगा या नहीं और सोने के लवण के घोल में हाइड्रोजन गैस प्रवाहित करने पर धात्विक सोना अपक्षेपित होगा या नहीं।

हल :

मानक अपचयन विभव शून्य से अधिक है, इसलिए सोने का अपचयित स्वरूप हाइड्रोजन की अपेक्षा अधिक स्थाई है, अर्थात् हाइड्रोजन आयन द्वारा सोना ऑक्सीकृत नहीं हो सकता, जिससे कि हाइड्रोजन (गैस) बने। इसलिए सोना 1 M HCl घोल में घुलता नहीं है। दूसरी ओर यदि सोने के लवण के घोल में से हाइड्रोजन गैस प्रवाहित की जाए तो यह ऑरिक आयन को अपचयित करेगा और धात्विक सोना अवक्षेपित होगा।

इसी प्रकार विभिन्न अपचयित स्पीशीज के मानक अपचयन विभवों के मानों से हम उनके आपेक्षिक स्थायित्वों को ज्ञात कर सकते हैं। $Ag^+(aq) + e \rightleftharpoons Ag(s)$ और $Zn^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Zn(s)$ अभिक्रियाओं के अपचयन विभव क्रमशः 0.80 और – 0.76 V हैं, इससे स्पष्ट है कि पहली अभिक्रिया में अपचयित स्वरूप (Ag) दूसरी अभिक्रिया में अपचयित स्वरूप (Zn) से अधिक स्थाई है। इसलिए सिल्वर के लवण के घोल में Zn धातु डुबोने पर सिल्वर निक्षेपित होगी।

सारांश

अभिक्रियाओं का एक महत्वपूर्ण वर्ग रेडॉक्स अभिक्रियाएं हैं, *जिनमें अपचायकों से ऑक्सीकारकों में इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण होकर ऑक्सीकरण और अपचयन एक साथ होते हैं।* अतः अपचायक ऑक्सीकारक को इलेक्ट्रॉन प्रदान कर ऑक्सीकृत होता है तभी ऑक्सीकारक इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर अपचयित होता है। इस एकक में आक्सीकरण संख्या की धारणा का परिचय दिया गया है। यह किसी तत्व की उसके यौगिक में ऑक्सीकरण की मात्रा का माप है अर्थात् इससे तत्व की उपचयन ऑक्सीकरण अवस्था का पता चलता है। यौगिक में प्रत्येक तत्व के लिए ऑक्सीकरण संख्या का मान ज्ञात करने की विधि की व्याख्या की गई है। यह देखा गया कि यदि यौगिक में किसी तत्व की ऑक्सीकरण संख्या बढ़ती है तो यौगिक ऑक्सीकृत होता है और वह ऑक्सीकरण अपचायक के रूप में कार्य करता है। इसी तरह यदि यौगिक में किसी तत्व की ऑक्सीकरण संख्या कम होती है तो यौगिक अपचयित होता है और वह ऑक्सीकारक के रूप में काम करता है। इससे हमें किसी अभिक्रिया में ऑक्सीकारक अपचायक की पहचान करने और उस अभिक्रिया से संगत रासायनिक समीकरण को संतुलन करने में भी सहायता मिलती है। यह दिखाया गया है कि एक ऑक्सीकरण और अपचयन से संगत दो अर्द्ध- अभिक्रियाओं में रेडॉक्स अभिक्रिया को विखंडित करके भी समीकरण को संतुलित किया जा सकता है। *रेडॉक्स युग्म* की धारणा का परिचय दिया गया है जिससे वोल्टाइक सेल बनाने का ज्ञान हुआ यह वोल्टाइक सेल रेडॉक्स अभिक्रिया की रसायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में बदलने के लिए उपयोग में आता है। मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के सापेक्ष मानक अपचयन विभव की कार्यकारी परिभाषा दी गई। रेडॉक्स युग्म के मानक अपचयन विभव से विभिन्न स्पीशीज के ऑक्सीकरण और अपचयन क्षमताओं को आंकलित किया जा सकता है।

अभ्यास

9.1 निम्नलिखित स्पीशीज में गाढ़ी स्याही में लिखे तत्वों की ऑक्सीकरण संख्या ज्ञात कीजिए :
$\mathbf{Si}H_4$, $\mathbf{B}H_3$, $\mathbf{B}F_3$, $\mathbf{S}_2O_3^{2-}$, $\mathbf{Br}O_4^-$ और $H\mathbf{P}O_4^{2-}$.

9.2 निम्नलिखित स्पीशीज में C की ऑक्सीकरण संख्या ज्ञात कीजिए :
C_2H_6, C_4H_{10}, CO, CO_2 और HCO_3^-.

9.3 निम्नलिखित स्पीशीज में O की ऑक्सीकरण संख्या की गणना कीजिए :
OF_2, Na_2O_2 और CH_3COOH.

9.4 निम्नलिखित अभिक्रियाओं में ऑक्सीकारकों और अपचायकों की पहचान कीजिए :
(a) $CH_4(g) + 4\,Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + 4\,HCl(g)$
(b) $2\,H^+(aq) + MnO_2(s) + C_2H_2O_4(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$
(c) $I_2(aq) + 2\,S_2O_3^-(aq) \rightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}$
(d) $Cl_2(g) + 2\,Br^-(aq) \rightarrow 2\,Cl^-(aq) + Br_2(aq)$

9.5 ऑक्सीकरण संख्या और आयन–इलेक्ट्रान दोनों विधियों की सहायता से अम्लीय माध्यम में निम्न समीकरणों को संतुलित कीजिए और आक्सीकारकों और अपचायकों की पहचान कीजिए :
(a) $MnO_4^-(aq) + C_2H_2O_4(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$
(b) $H_2S(aq) + Cl_2(g) \rightarrow S(s) + Cl^-(aq)$
(c) $MnO_4^-(aq) + C_2H_5OH(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + CH_3COOH(aq)$
(d) $As_2S_3(s) + NO_3^-(aq) \rightarrow AsO_4(aq) + NO(g) + S(s)$

9.6 ऑक्सीकरण संख्या और आयन-इलेक्ट्रॉन दोनों विधियों द्वारा क्षारकीय माध्यम में निम्नलिखित समीकरणों को संतुलित कीजिए और अपचायकों और ऑक्सीकारकों की पहचान कीजिए:

(a) $P(s) + OH^-(aq) \rightarrow PH_3(g) + H_2PO_2^-(aq)$

(b) $N_2H_4(g) + ClO_3^-(aq) \rightarrow NO(g) + Cl^-(g)$

(c) $Cl_2O_7(g) + H_2O_2(aq) \rightarrow ClO_2^-(aq) + O_2(g)$

9.7 निम्नलिखित रेडॉक्स अभिक्रियाओं के लिए अर्द्ध-अभिक्रियाएं लिखिए :

(a) $2\,Fe^{3+}(aq) + 2\,I^-(aq) \rightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + I_2(aq)$

(b) $Zn(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$

(c) $Al(s) + 3\,Ag^+(aq) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3\,Ag(s)$

9.8 निम्नलिखित अर्द्ध-सेलों के भिन्न–भिन्न संयोजनों से बने सेलों के मानक ई.एम.एफ. ज्ञात कीजिए : $Zn(s)/Zn^{2+}(aq)$, $Cu(s)/Cu^{2+}(aq)$, $Ni(s)/Ni^{2+}(aq)$, और $Ag(s)/Ag^+(aq)$. (तालिका नं. 9.1 की सहायता लें)

9.9 तालिका 9.1 की सहायता से, ऐसे ऑक्सीकारकों का ध्यान कीजिए जो इन्हें ऑक्सीकृत कर सकें (अ) $Cl^-(aq)$ को $Cl_2(g)$में; (ब) Fe (s) को $Fe^{2+}(aq)$ में और (स) $I^-(aq)$ को $I_2(aq)$ में

9.10 तालिका 9.1 की सहायता से, ऐसे अपचायकों का चयन कीजिए जो निम्नलिखित आयनों को उनकी धात्विक अवस्था में अपचयित कर सकें :

$Ag^+(aq)$, $Al^{3+}(aq)$ और $Ni^{2+}(aq)$

9.11 क्या कॉपर सल्फेट विलयन का निम्नलिखित में संग्रह करना सम्भव है

(i) जिंक के पात्र में

(ii) निकल के पात्र में

(iii) सिल्वर के पात्र में

(iv) सोने के पात्र में

9.12 निम्नलिखित सुपरिचित ऑक्सीकारकों में सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्याएं ज्ञात कीजिए $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, और $KClO_4$

9.13 निम्नलिखित रेडॉक्स क्रियाओं की ऑक्सीकरण एवं अपचयन अर्द्ध अभिक्रियाएं लिखिए।

(a) $2K(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,KCl(s)$

(b) $2\,Al(s) + 3\,Cu^{2+}(aq) \rightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,Cu(s)$

9.14 निम्नलिखित धातुओं में से सर्वाधिक प्रबल और सर्वाधिक दुर्बल अपचायकों की पहचान कीजिए : (तालिका 9.1 की सहायता लें) Zn, Cu, Ag, Na, Sn

9.15 निम्नलिखित औद्योगिक अभिक्रिया में H_2S और SO_2 में S की ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन ज्ञात कीजिए :

$2H_2S(g) + SO_2(g) \rightarrow 3S(s) + 2H_2O(g)$

एस.आई.मूल राशिओं के मात्रकों की परिभाषाएं

मीटर (m) : प्रकाश द्वारा निर्वात में सेकंड/299,792,458 समय अंतराल में तय किए गए पथ की लम्बाई एक मीटर है (सत्रहवां सी.जी.पी.एम., 1983)

किलोग्राम (kg) : किलोग्राम द्रव्यमान का मात्रक है। यह अन्तर्राष्ट्रीय मानक किलोग्राम द्रव्यमान के बराबर है। (तृतीय सी.जी.पी.एम. 1901)

सेकंड (s) : एक सेकंड Cs-133 परमाणु के निम्नतम अवस्थाओं के दो हाइपरफाइन स्तरों के बीच के संक्रमण के संगत होने वाले विकिरण के 9192631770 आवर्तों की अवधि के बराबर है। (तेरहवां सी.जी.पी.एम. 1967)

ऐम्पियर (A) एक ऐम्पियर वह स्थिर विद्युत धारा है जो कि निर्वात में 1 मीटर की दूरी पर स्थित दो सीधे अनंत लम्बाई वाले समानांतर एवं नगण्य वृत्तीय अनुप्रस्थ काट में प्रवाहित होने पर, तारों के बीच प्रति मीटर लम्बाई पर 2×10^{-7} न्यूटन का बल उत्पन्न करती है। (नौवां सी.जी.पी.एम. 1948)

केल्विन (*K*) : जल के त्रिक बिंदु के उष्मागतिक ताप के 1/273.16वें भाग को केल्विन कहते हैं। (तेरहवां सी.जी.पी.एम. 1967)

मोल (mol) : मोल किसी निकाय में पदार्थ की वह मात्रा है जिसमें मूल कणों की संख्या उतनी ही है जितनी *0.012 kg कार्बन-12 में उपस्थित परमाणुओं की संख्या।* जब मोल प्रयुक्त हो तो मूल कणों को जो कि परमाणु, अणु, आयन, इलेक्ट्रॉन दूसरे कण हों, इंगित करना चाहिए या ऐसे कणों के समूहों को इंगित होना चाहिए। (चौदहवां सी.जी.पी.एम, 1971)

कैंडेला (cd) : कैंडेला, किसी दिशा में 540×10^{12} Hz आवृत्ति वाले स्रोत जी ज्योति-तीव्रता है जो उस दिशा में (1/683) वाट, प्रति स्टिरेडियन की विकिरण तीव्रता का एकवर्णीय प्रकाश उत्सर्जित करता है। (सोलहवां सी.जी.पी.एम., 1979)

(यहां दिए गए प्रतीक अन्तर्राष्ट्रीय मान्यता प्राप्त किए हुए हैं तथा किसी दूसरी भाषा या स्क्रीप्ट में इन्हें परिवर्तित नहीं करना चाहिए)।

तत्व उनकी परमाणु संख्या और मोलर द्रव्यमान

तत्व	संकेत	परमाणु क्रमांक	मोलर द्रव्यमान $g\,mol^{-1}$
एक्टीनियम	Ac	89	227.03
ऐल्यूमिनियम	Al	13	26.98
ऐमरिसियम	Am	95	(243)
ऐन्टीमनी	Sb	51	121.75
आर्गन	Ar	18	39.95
आर्सेनिक	As	33	74.92
ऐसटेटिन	At	85	210
बैरियम	Ba	56	137.34
बरकेलियम	Bk	97	(247)
बेरलियम	Be	4	9.01
बिस्मथ	Bi	83	208.98
बोहरियम	Bh	107	(264)
बोरॉन	B	5	10.81
ब्रोमीन	Br	35	79.91
कैडमियम	Cd	48	112.40
सेजियम	Cs	55	132.91
कैल्शियम	Ca	20	40.08
कैलीफोरनियम	Cf	98	251.08
कार्बन	C	6	12.01
सीरियम	Ce	58	140.12
क्लोरीन	Cl	17	35.45
क्रोमियम	Cr	24	52.00
कोबाल्ट	Co	27	58.93
कापर	Cu	29	63.54
क्यूरियम	Cm	96	247.07
ड्यूबनियम	Db	105	(263)
डायस्पोरियम	Dy	66	162.50
आइनस्टीनियम	Es	99	(252)
एरबियम	Er	68	167.26
यूरोपियम	Eu	63	151.96
फेरमियम	Fm	100	(257.10)
फ्लोरीन	F	9	19.00
फ्रेंसियम	Fr	87	(223)
गैडोलिनियम	Gd	64	157.25
गैलियम	Ga	31	69.72
जिरमेनियम	Ge	32	72.61
गोल्ड	Au	79	196.97
हेफनियम	Hf	72	178.49
हैसियम	Hs	108	(269)
हीलियम	He	2	4.00
होल्मियम	Ho	67	164.93
हाइड्रोजन	H	1	1.0079
इन्डीयम	In	49	114.82
आयोडीन	I	53	126.90
इरीडियम	Ir	77	192.2
आयरन	Fe	26	55.85
क्रिप्टान	Kr	36	83.80
लैंथनम	La	57	138.91
लोरेन्सियम	Lr	103	(262.1)
लैड	Pb	82	207.19
लिथियम	Li	3	6.94
ल्यूटिशियम	Lu	71	174.96
मैग्निशियम	Mg	12	24.31
मैग्नीज	Mn	25	54.94
मिटैनियम	Mt	109	(268)
मैंडेलीवीयम	Md	101	258.10
मरकरी	Hg	80	200.59
मॉलिबडेनम	Mo	42	95.94
नीयोडियम	Nd	60	144.24
नियान	Ne	10	20.18
नैपयूनियम	Np	93	(237.05)
निकिल	Ni	28	58.71
नियोबियम	Nb	41	92.91
नाइट्रोजन	N	7	14.0067
नोबेलियम	No	102	(259)
ओसमियम	Os	76	190.2
ऑक्सीजन	O	8	16.00
पलैडियम	Pd	46	106.4
फास्फोरस	P	15	30.97
प्लैटिनम	Pt	78	195.09
प्लूटोनियम	Pu	94	(244)
प्लोनियम	Po	84	210
पोटैशियम	K	19	39.10
परेसियोडिमियम	Pr	59	140.91
प्रोमेथियम	Pm	61	(145)
परोटोऐक्टिनियम	Pa	91	231.04
रेडियम	Ra	88	(226)
रेडान	Rn	86	(222)
रहेनियम	Re	75	186.2
रहोडियम	Rh	45	102.91
रुबीडियम	Rb	37	85.47
रुथेनियम	Ru	44	101.07
रदरफोर्डियम	Rf	104	(261)
समेरियम	Sm	62	150.35
सकैन्डियम	Sc	21	44.96
सीबोंगियम	Sg	106	(266)
सिलैनियम	Se	34	78.96
सिलकॉन	Si	14	28.08
सिल्वर	Ag	47	107.87
सोडियम	Na	11	22.99
स्ट्रोन्शियम	Sr	38	87.62
सल्फर	S	16	32.06
टैन्टेलम	Ta	73	180.95
टैक्निशियम	Tc	43	(98.91)
टैलूरियम	Te	52	127.60
टरबियम	Tb	65	158.92
थैलियम	Tl	81	204.37
थोरियम	Th	90	232.04
थूलियम	Tm	69	168.93
टिंन	Sn	50	118.69
टिटैनियम	Ti	22	47.88
टंगस्टन	W	74	183.85
अनअनबियम	Uub	112	(277)
अनअनिलियम	Uun	110	(269)
अनअतनीयम	Uuu	111	(272)
यूरेनियम	U	92	238.03
वैनेडियम	V	23	50.94
जिनान	Xe	54	131.30
यटरबियम	Yb	70	173.04
यट्रयिम	Y	39	88.91
जिंक	Zn	30	65.37
जिर्कोनियम	Zr	40	91.22

कोष्ठ में दिया गया मान सबसे अधिक अर्ध-काल वाले समस्थानिक का मोलार, द्रव्यमान है।

परिशिष्ट III

A. 298 K और एक वायुमण्डलीय दाब पर कुछ पदार्थों की विशिष्ट एवं मोलर उष्मा धारिता		
पदार्थ	विशिष्ट ऊष्मा धारिता (J/g)	मोलर ऊष्मा धारिता (J/mol)
वायु	0.720	20.8
जल (द्रव)	4.184	75.4
अमोनिया (गैस)	2.06	35.1
हाइड्रोजन क्लोराइड	0.797	29.1
हाइड्रोजन ब्रोमाइड	0.360	29.1
अमोनिया (द्रव)	4.70	79.9
ऐथिल एल्कोहल (द्रव)	2.46	113.16
ऐथलीन ग्लाइकोल (द्रव)	2.42	152.52
जल (ठोस)	2.06	37.08
कार्बन टेट्राक्लोराइड (द्रव)	0.861	132.59
क्लोरोफ्लोरो कार्बन (CCl_2F_2)	0.5980	72.35
ओजोन	0.817	39.2
नियान	1.03	20.7
क्लोरीन	0.477	33.8
ब्रोमीन	0.473	75.6
आयरन	0.460	25.1
कॉपर	0.385	24.7
ऐल्यूमिनियम	0.902	24.35
सोना	0.128	25.2
ग्रेफाईट	0.720	8.65

B. कुछ गैसों की मोलर ऊष्मा धारिता (J/mol)				
गैस	C_p	C_v	$C_p - C_v$	C_p / C_v
एक परमाणुक*				
हीलीयम	20.9	12.8	8.28	1.63
आर्गन	20.8	12.5	8.33	1.66
आयोडीन	20.9	12.6	8.37	1.66
मरकरी	20.8	12.5	8.33	1.66
द्विपरमाणुक†				
हाइड्रोजन	28.6	20.2	8.33	1.41
ऑक्सीजन	29.1	20.8	8.33	1.39
नाइट्रोजन	29.0	20.7	8.30	1.40
हाइड्रोजन क्लोराइड	29.6	21.0	8.60	1.39
कार्बन मोनोआक्साइड	29.0	21.0	8.00	1.41
त्रिपरमाणुक†				
नाइट्रस ऑक्साइड	39.0	30.5	8.50	1.28
कार्बन डाईऑक्साइड	37.5	29.0	8.50	1.29
बहुपरमाणुक†				
ऐथेन	53.2	44.6	8.60	1.19

*केवल स्थानांतरीय गतिज ऊर्जा

†स्थानांतरीय, कम्पन और घूर्णन ऊर्जा

(298K) पर दहन एन्थैल्पी

पदार्थ	दहन की एन्थैल्पी $\Delta_c H^\ominus/kJmol^{-1}$
हाइड्रोकार्बन	
CH_4(g), मेथेन	-890
C_2H_2(g), इथाइन (एस्टलीन)	-1300
C_2H_4(g), इथीन (इथाईलीन)	-1411
C_2H_6 (g), इथेन	-1560
C_3H_6 (g), प्रोपीन (प्रोपाइलीन)	-2058
C_3H_6 (g), साइक्लोप्रोपेन	-2091
C_3H_8(g), प्रोपेन	-2220
C_4H_{10}(g), ब्यूटेन	-2878
C_5H_{12}(g), पेण्टेन	-3537
C_6H_6(l), बेंजीन	-3268
C_6H_6(g)	-3302
C_7H_8(l), टालवीन	-3910
C_7H_8 (g)	-3953
C_6H_{12} (l), साइक्लोहेक्सेन	-3920
C_6H_{12}(g)	-3953
C_8H_{18}(l), ओक्टेन	-5471
एल्कोहल और फिनोल	
CH_3OH(l), मेथेनोल	-726
CH_3OH(g)	-764
C_2H_5OH(l), ऐथेनोल	-1368
C_2H_5OH(g)	-1409
C_6H_5OH(s), फिनोल	-3054
कार्बक्सलिक अम्ल	
HCOOH(l), फार्मिक अम्ल	-255
CH_3COOH(l), ऐसटिक अम्ल	-875
$(COOH)_2$(s), ऑक्सेलिक अम्ल	-254
C_6H_5COOH(s), बेंजोईक अम्ल	-3227
एल्डीहाइड और किटोन	
HCHO(g), मेथानल (फार्मएल्डीहाइड)	-571
CH_3CHO(l), ऐथानल (ऐस्टएल्डीहाइड)	-1166
CH_3CHO(g)	-1192
CH_3COCH_3(l), प्रोपानल (ऐसीटोन)	-1790
शर्करा (सुगर)	
$C_6H_{12}O_6$(s), ग्लूकोस	-2808
$C_6H_{12}O_6$(s), फ्रक्टोस	-2810
$C_{12}H_{22}O_{11}$(s), सूक्रोस	-5645
नाइट्रोजन यौगिक	
$CO(NH_2)_2$(s), यूरिया	-632
$C_6H_5NH_2$(l), ऐनलीन	-3393
NH_2CH_2COOH(s), ग्लाईसीन	-969
CH_3NH_2(g), मिथाइलऐमीन	-1085

भौतिक स्थिरांक

	प्रतीक	परम्परागत मात्रक	एस.आई.मात्रक
गुरुत्वाकर्षण का त्वरण	g	980.6 cm/s	9.806 m/s
परमाणु द्रव्यमान मात्रक (^{12}C के द्रव्यमान का 1/12)	amu or u	1.6606×10^{-24} g	1.6606×10^{-27} kg
आवोगाद्रो स्थिरांक	N_A	6.022×10^{23} कण/mol	6.022×10^{23} कण/mol
बोर त्रिज्या	a_o	0.52918 Å 5.2918×10^{-9} cm	5.2918×10^{-11} m
बोल्तजमान स्थिरांक	k	1.3807×10^{-16} erg/K	1.3807×10^{-23} J/K
इलेक्ट्रॉन के आवेश एवं द्रव्यमान का अनुपात	e/m	1.7588×10^{8} कूलम्ब/g	1.7588×10^{11} C/kg
इलेक्ट्रानिक आवेश	e	1.60219×10^{-19} कूलम्ब 4.8033×10^{-19} esu	1.60219×10^{-19} C
इलेक्ट्रॉन का विश्राम अवस्था में द्रव्यमान	m_e	9.10952×10^{-28} g 0.00054859 u	9.10952×10^{-31} kg
फैराडे नियतांक	F	96,487 कूलम्ब/eq 23.06 kcal/volt. eq	96,487 C/mol e^- 96,487 J/V.mol e^-
गैस नियतांक	R	$0.8206 \frac{\text{L atm}}{\text{mol} K}$ $1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} K}$	$8.3145 \frac{\text{kPa dm}^3}{\text{mol} K}$ 8.3145 J/mol.K
मोलर आयतन	V_m	22.414 L/mol	22.414×10^{-3} m^3/mol 22.414 dm^3/mol
न्यूट्रान का विश्राम अवस्था में द्रव्यमान	m_n	1.67495×10^{-24} g 1.008665 u	1.67495×10^{-27} kg
प्लांक स्थिरांक	h	6.6262×10^{-27} ergs	6.6262×10^{-34} J s
प्रोटान का विश्राम अवस्था में द्रव्यमान	m_p	1.6726×10^{-24} g 1.007277 u	1.6726×10^{-27} kg
रिडबर्ग स्थिरांक	R_∞	3.289×10^{15} चक्र/से. 2.1799×10^{-11} erg	1.0974×10^{7} m^{-1} 2.1799×10^{-18} J
प्रकाश की गति (निर्वात में)	c	2.9979×10^{10} cm/s (186,281 मील/से.	2.9979×10^{8} m/s

$\pi = 3.1416$

$e = 2.71828$

$\ln X = 2.303 \log X$

$2.303\ R = 4.576$ cal/mol K = 19.15 J/mol K

$2.303\ RT$ (at 25°C) = 1364 cal/mol = 5709 J/mol

परिशिष्ट VI

कुछ लाभप्रद रूपान्तरण गुणांक

द्रव्यमान और भार के सामान्य मात्रक

1 पौंड = 453.59 ग्राम

1 पौंड = 453.59 ग्राम = 0.45359 किलोग्राम
1 किलोग्राम = 1000 ग्राम = 2.205 पौंड
1 ग्राम = 10 डेसीग्राम = 100 सेंटीग्राम
= 1000 मिलीग्राम
1 ग्राम = 6.022×10^{23} परमाणु द्रव्यमान मात्रक
1 परमाणु द्रव्यमान मात्रक = 1.6606×10^{-24} ग्राम
1 मीटरिक टन = 1000 किलोग्राम
= 2205 पौंड

आयतन का सामान्य मात्रक

1 क्वार्टस = 0.9463 लीटर

1 लीटर = 1.056 क्वार्टस

1 लीटर = 1 घन डेसीमीटर = 1000 घन सेंटीमीटर = 0.001 घन मीटर
1 मिलीलीटर = 1 घन सेंटीमीटर = 0.001 लीटर
= 1.056×10^{-3} क्वार्टस
1 घन फुट = 28.316 लीटर = 29.902 क्वार्टस
= 7.475 गैलन

उर्जा का सामान्य मात्रक

1 जूल = 1×10^7 ergs

1 ऊष्म रासायनिक कैलोरी**
= 4.184 जूल
= 4.184×10^7 ergs
= 4.129×10^{-2} लीटर वायुमण्डल
= 2.612×10^{19} इलेक्ट्रॉन वोल्ट
1 ergs = 1×10^{-7} जूल = 2.3901×10^{-8} कैलोरी
1 इलेक्ट्रॉन वोल्ट = 1.6022×10^{-19} जूल
= 1.6022×10^{-12} erg
= 96.487 kJ/mol†

1 लीटर-वायुमण्डल = 24.217 कैलोरी
= 101.32 जूल
= 1.0132×10^9 ergs
1 ब्रिटीश उष्मा का मात्रक = 1055.06 जूल
= 1.05506×10^{10} ergs
= 252.2 कैलोरी

लम्बाई का सामान्य मात्रक

1 ईंच = 2.54 सेंटीमीटर (सटिक)

1 मील = 5280 फीट = 1.609 किलोमीटर
1 गज = 36 ईंच = 0.9144 मीटर
1 मीटर = 100 सेंटीमीटर = 39.37 ईंच
= 3.281 फीट
= 1.094 गज
1 किलोमीटर = 1000 मीटर = 1094 गज
= 0.6215 मील
1 एंगस्ट्रॉम = 1.0×10^{-8} सेंटीमीटर
= 0.10 नैनोमीटर
= 1.0×10^{-10} मीटर
= 3.937×10^{-9} ईंच

बल* और दाब के सामान्य मात्रक*

1 वायुमण्डल = 760 मिलीमीटर मरकरी का
= 1.013×10^5 पास्कल
= 14.70 पौंड प्रति वर्ग ईंच
1 बार = 10^5 पास्कल
1 टार = 1 मिलीमीटर मरकरी का
1 पास्कल = $1\ kg/m.s^2 = 1\ N/m^2$

ताप SI आधारित मात्रक केल्विन (*K*)

$0\ K = -273.15^0C$
?K = $^0C + 273.15^0$
?$^0F = 1.8(^0C) + 32^0$

$$?^0C = \frac{^0F - 32^0}{1.8}$$

* बल : 1 न्यूटन (N) = 1 $kg.m/s^2$, अर्थात् वह बल है जो एक सैकण्ड लगाने पर 1 किलोग्राम द्रव्यमान को 1 मीटर प्रति सैकण्ड का वेग प्रदान करता है।

** उष्मा की वह मात्रा जो 1 ग्राम जल का ताप 14.5^0C से 15.5^0C तक बढ़ाने के लिए आवश्यक होती है।

† ध्यान रहे कि अन्य मात्रक प्रति कण हैं जिनको 6.022×10^{23} से गुणा करना होगा ताकि सही-सही तुलना हो सके।

परिशिष्ट VII

कुछ चुने हुए प्रश्नों के उत्तर

एकक 1

1.3 7.10×10^{-3} kg

1.4 (a) 2.5×10^{-2} m^3 (b) 2.5×10^3 mg dL^{-1} (c) 1.54×10^3 pm μs^{-1}
(d) 2.66×10^{-6} μg μm^{-3} (e) 3.2×10^{-4} mL s^{-1}

1.15 39.948 g/mol

1.16 (b) 3.3 g

1.18 (i) 3.131×10^{25} परमाणु (ii) 13 परमाणु (iii) 7.8286×10^{24} परमाणु

1.19 8.03×10^{-2} mol

1.21 1.33×10^{21} मैग्निशियम परमाणु

1.24 0.089 M $NaNO_3$

1.25 30.7 mL of NaOH

1.26 0.26 mol और HCl सीमित अभिकर्मक है

1.28 Fe = 27.93%, S = 24.05%, O = 48.01%

1.29 मूलानुपाती सूत्र CH, मोलर द्रव्यमान = 26.0 g mol^{-1}, अणु सूत्र C_2H_2

1.30 0.94 g $CaCO_3$

1.31 8.40 g HCl

1.32 NaCl का द्रव्यमान = 23.4 g

एकक 2

2.1 2.5 bar

2.2 0.8 bar

2.4 70 g/mol

2.5 $M_B = 4M_A$

2.6 20d. 5mL

2.7 8.314×10^4 Pa

2.8 1.8 bar

2.9 3g/dm^3

2.10 124.7 g

2.11 3/5

2.12 50 K

2.13 4.2154×10^{23} इलेक्ट्रॉन

2.14 1.90956×10^6 वर्ष

2.15 56.025 bar

2.16 3924.6 kg

2.17 5.05 L

2.18 40 g mol^{-1}

2.19 81.12cm HCl सिरे की तरफ से

2.20 417.4 g mol^{-1}

2.21 20 g mol^{-1}

2.22 7482.6 J mol^{-1}

2.23 0.8 bar

2.29 1.347 bar

एकक 3

3.1 (i) 1.099×10^{27} इलेक्ट्रॉन (ii) 5.48×10^{-7} kg, 9.65×10^{4}C

3.2 (i) 6.022×10^{24} इलेक्ट्रॉन

(ii) (a) 2.0488×10^{21} न्यूट्रान (b) 4.0347×10^{-6} kg

(iii) (a) 1.2044×10^{22} प्रोटान (b) 2.015×10^{-5} kg

3.3 7,6: 8,8: 12,12: 30,26: 50, 38

3.4 (i) Cl (ii) U (iii) Be

3.5 5.17×10^{14} s^{-1}, $1.72 \times 10^{6}$$m^{-1}$

3.6 (i) 1.988×10^{-18} J (ii) 3.98×10^{-15} J

3.7 6.0×10^{-2} m, 5.0×10^{9} s^{-1} and 16.66 m^{-1}

3.8 2.012×10^{16} फोटान

3.9 (i) 4.97×10^{-19} J (3.10 eV); (ii) 0.97 eV (iii) 5.84×10^{5} m s^{-1}

3.10 494 kJ mol^{-1}

3.11 $7.18 \times 10^{19}$$s^{-1}$

3.12 $4.41 \times 10^{14}$$s^{-1}$, 2.91×10^{-19}J

3.13 486 nm

3.14 8.72×10^{-20}J

3.15 15 उत्सर्जित रेखाएं

3.16 (i) 8.72×10^{-20}J (ii) 1.3225 nm

3.17 1.523×10^{6} m^{-1}

3.18 2.08×10^{-11} ergs, 956 Å

3.19 3647Å

3.20 3.55×10^{-11}m

3.21 8967Å

3.22 Na^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ar, $S^{2-}$and K^{+}

3.23 (i) (a) $1s^{2}$ (b) $1s^{2}\ 2s^{2}\ 2p^{6}$; (c) $1s^{2}2s^{2}2p^{6}$ (d) $1s^{2}2s^{2}2p^{6}$

3.24 n = 5

3.25 $n = 3$; $\ell = 2$; $m_\ell = -2, -1, 0, +1, +2$ (कोई एक मान)

3.26 (i) 29 प्रोटान

3.27 1, 2, 17

3.28 (i)

ℓ	m_ℓ
0	0
1	$-1, 0, +1$
2	$-2, -1, 0, +1, +2$

(ii) $\ell = 2$; $m_1 = -2, -1, 0, +1, +2$

(iii) $2s$, $2p$

3.29 (a) $1s$, (b) $3p$, (c) $4d$ और (d) $4f$

3.30 (c) और (e) सम्भव नहीं

3.31 (a) 16 इलेक्ट्रॉन (b) 2 इलेक्ट्रॉन

3.33 $n = 2$ to $n = 1$

3.34 8.72×10^{-18} J

एकक 5

5.7 (a) 2.1×10^3 J (b) 34g

5.8 6.6 min

5.9 (a) -890 kJ mol^{-1}

(b) -3351kJ mol^{-1}

5.11 24.8, 28.3, 29.6, 31.0, 32.2 J $mol^{-1}K^{-1}$

क्रम विस्तार लगभग देता है 33.5 J $mol^{-1}K^{-1}$ के लिए Fr

5.12 $\Delta H = +513.4$ J

5.13 $\Delta H = -1.662 \times 10^3$kJ mol^{-1}

5.14 $\Delta H_{O=O} = 422$ kJ mol^{-1}

5.19 60.1 kJ

5.20 $q = -5.28$kJ

5.21 $\Delta H = -20.485$ kJ और $\Delta U = -17.585$kJ

5.22 $\Delta H^\ominus = -137$ kJ mol^{-1}

एकक 7

7.3 2.67×10^4

7.6 (i) 0.024 (ii) 6.4 (iii) 1.7×10^3

7.7 (a) 4.4×10^{-4} (b) 1.90

7.10 $[N_2] \approx 0.0482$ mol L^{-1}, $[O_2] \approx 0.0933$ mol L^{-1} और $[N_2O] \approx 6.6 \times 10^{-21}$mol L^{-1}

7.11 0.0355 mol NO और 0.0178 mol Br_2

7.13 0.444

7.14 0.068 mol L^{-1} H_2 और I_2 प्रत्येक के लिए

7.15 (i) $Q_C = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$ (ii) 3.92

(iii) Q_c का मान K_c के बराबर नहीं है इसलिए साम्यावस्था नहीं प्राप्त होती है।

7.16 0.02 mol L^{-1} दोनों के लिए

7.19 (b) 120.48

7.20 $(p_{H2})_{eq} = (p_{Br2})_{eq} = 2.5 \times 10^{-2}$ bar, $(p_{HBr})_{eq} = 10.0$ bar

7.23 0.153

7.24 नहीं, अभिक्रिया अधिक उत्पाद बनाने हेतु अग्रसर होती है।

7.25 3×10^{-4} mol L^{-1}

एकक 8

8.1 NO_2^-, HCN, ClO_4^-, HF, H_2O, HCO_3^-, HS^-

8.2 BF_3, H^+, NH_4^+

8.3 $F^- = 1.5 \times 10^{-11}$, $HCOO^- = 5.6 \times 10^{-11}$, $CN^- = 2.08 \times 10^{-6}$

8.4 [फिनेट आयन] = 2.2×10^{-6}; pH = 5.65; $\alpha = 4.47 \times 10^{-5}$

8.5 $[HS^-] = 9.54 \times 10^{-5}$; In 0.1M HCl $[HS^-] = 9.1 \times 10^{-8}$M
$[S^{2-}] = 1.2 \times 10^{-13}$M; In 0.1M HCl $[S^{2-}] = 1.09 \times 10^{-19}$M

8.6 (a) 2.52 (b) 11.70 (c) 2.70 (d) 11.30

8.7 (a) 11.65 (b) 12.21 (c) 12.57 (d) 1.87

8.8 (a) 1.48×10^{-7}M (b) 0.063 (c) 4.17×10^{-8}M (d) 3.98×10^{-7}

8.9 (a) 1.5×10^{-7}M (b) 10^{-5}M (c) 6.31×10^{-5}M (d) 6.31×10^{-3}M
(e) 1.58×10^{-8}M

8.10 $[K^+] = [OH^-] = 0.05$M और $[H^+] = 2.0 \times 10^{-13}$M

8.11 $[Sr^{2+}] = 0.1581$ M; $[OH^-] = 0.3162$ और pH = 13.50

8.12 $\alpha = 1.63 \times 10^{-2}$; pH = 3.09; 0.01M HCl की उपस्थिति में, $\alpha = 1.32 \times 10^{-3}$

8.13 $K_a = 2.09 \times 10^{-4}$ और आयनन की मात्रा = 0.0457

8.14 pH = 7.97 और जलअपघटन की मात्रा = 2.36×10^{-5}

8.15 $K_b = 1.5 \times 10^{-9}$.

8.16 NaCl, KBr उदासीन विलयन, NaCN, $NaNO_2$ और KF क्षतिय विलयन हैं और NH_4NO_3 अम्लीय विलयन है।

8.17 अम्लीय विलयन का pH = 1.94 और इसके लवण के विलयन का = 7.94

8.18 pH = 6.81

8.19 KOH डालने पर विभिन्न स्तरों पर pH का मान क्रमशः 1.62, 2.34, 2.64, 3.34, 3.64, 7.0, 10.36 और 10.66. उपयुक्त सूचक फिनोफथलीन अथवा थायमोलफेथलीन है।

8.20 (a) 12.36 (b) 7.00 (c) 1.30

8.21 उदासीन रेड अथवा ब्रोमोथायमोल ब्लू

8.22 सबसे उपयुक्त pH रेंज है 9.5 to 11.5

8.23 मोलर द्रव्यमान = 122.

8.24 सिल्वर क्रोमेट S = 0.65×10^{-4}M; Ag^+ मोलरता = 1.30×10^{-4}M
CrO_4^{2-} की मोलरता = 0.65×10^{-4}M; बेरियम क्रोमेट S = 1.1×10^{-5} M; मोलरता Ba^{2+}, और CrO_4^{2-} प्रत्येक 1.1×10^{-5}M; फेरिक हाइड्राक्साइड S = 1.39×10^{-10}M;
मोलरता Fe^{3+} = 1.39×10^{-10}M; मोलरता $[OH^-]$= 4.17×10^{-10}M
लैड क्लोराइड S = 1.59×10^{-2}M; Pb^{2+} की मोलरता = 1.59×10^{-2}M;
Cl^- की मोलरता = 3.18×10^{-2}M; मरक्यूरस आयोडाइड S = 2.24×10^{-10}M;
Hg_2^{2+} की मोलरता = 2.24×10^{-10}M और I^- की मोलरता = 4.48×10^{-10}M

8.25 सिल्वर क्रोमेट अधिक घुलनशील है और इनकी मोलरता का अनुपात 9.15 है।

8.26 कोई अवक्षेपण नहीं

8.27 सिल्वर बेंजोऐट कम pH पर 3.317 गुण अधिक विलेय है।

8.28 विलयन की अधिकतम मोलरता है 5.02×10^{-9}M

8.29 2.46 लीटर जल

8.30 फेरस सल्फेट और कैडमियम क्लोराइड विलयन में अवक्षेपण होगा।

The Kindergarten Band. Children always enjoy experimenting with beating out rhythm and getting different sound effects on band instruments. The instruments, or at least a sampling of the various kinds of instruments, may be kept where they are easily accessible. Much opportunity may be given in the free-play period for experimenting with rhythm and sound.

Kindergarten bands differ greatly. Some bands seem to be little more than an ensemble of pounded-out rhythm. Others seem to be organized chiefly for the gratification of admiring adults. If the band experience is to be musically worth while, the teacher must not substitute costuming and program planning for the true interests of children and music. Much can be done through band work in the way of developing a sensitive musical ear.

As a first step in the organization of the kindergarten band, the children may be asked to demonstrate their ability to respond to the music by clapping. A child who senses not only the rhythm but also some of the feeling of the music may be asked to clap alone to the music. After he has demonstrated his ability to clap, he may be given a set of rhythm sticks and asked to see if he can make the sticks tell exactly the same story which he told with his hands. Other children in turn may demonstrate their ability to clap out the rhythm with their hands and then may be given rhythm sticks.

As other instruments are introduced, the teacher may ask the children to suggest which instrument would best give the feeling of the music being played. For example, light "fairylike" music would best be accompanied by bells and tambourines, while heavy elephant music would call for such instruments as castanets and Chinese drums.

With practice and emphasis laid on intelligent listening, the more advanced kindergarten children can learn to choose the instruments which would best give the feeling of the different parts or phrases in the music. To illustrate this point, let us consider which instruments might be selected to accompany the old French folk song "Frère Jacques."* The first two phrases may well be accompanied by the Chinese drum or castanets, the next two by jingle sticks, the next two by bells and the last two by the Chinese drum or castanets. While it

* See reference, p. 232.

Gross—State College, Cape Girardeau, Mo.

Five-Year-Olds Enjoy Experimenting with the Piano.

is sometimes helpful to develop band interpretations around songs, yet as a general thing it is better for children to learn to be guided by the music rather than by the words of the song, for as Schumann has said, "music must stand on its own." There is some question as to whether the kindergarten band is or is not complete without a child leader to wield the baton. In many kindergartens the leader with his baton is leader in name only, the children actually follow the lead given by the piano and the baton serves only as another device for rhythmic expression. If there is to be a child standing in front of the group beating out the time, the teacher must make sure that that child is really feeling the music and not just aimlessly waving the stick. Although there is, of course, a definite technique[1] for the use of the baton which may be taught to the children, in many cases it is quite as well to leave this technique for a later age

INSTRUMENTS NEEDED FOR A GROUP OF TWENTY CHILDREN

4 pairs of rhythm sticks	3 jingle sticks	1 pair of cymbals
4 rattles	2 tambourines	1 triangle
3 bells	1 castanet	1 drum

SEATING ARRANGEMENT FOR THE KINDERGARTEN BAND

Left	*Center*	*Right*
Castanet	Drum	Cymbals
Triangle	Tambourines and bells	Jingle sticks
Rhythm sticks	Rattles	Piano

Creative Instrumental Music in the Kindergarten. Children of kindergarten age enjoy experimenting and playing with melody. A xylophone, a set of chimes, or a row of tuned bottles suspended on a frame offer themselves as excellent experimental material. Since the child usually accompanies his created melodies with song, the range of the melody is not likely to be great. In order to preserve the melodies, the notes of the scale may be numbered, one indicating the first note in the scale. An original melody might read thus:

5 1 5 1 5 3 5
Ding dong, ding dong, Hear my bell

[1] The technique for beating out the time is as follows. Two-four time is directed by holding the baton high, bringing it down on *one* and raising it on *two*. Three-four time is directed by bringing the baton down on *one*, out to the right on *two* and up on *three*. Four-four time is directed by bringing the baton down on *one*, half way up and across the body on *two*, out to the right on *three*, and up on *four*

Though the piano is a very complicated instrument, yet many kindergarten children get great satisfaction and pleasure in figuring out and originating simple tunes on it. The children may be expected to use a reasonably light touch and to listen to the sound effect which their playing produces. If the teacher will lend an appreciative ear to the interesting tone combinations which the child chances to produce, then this alone gives the child encouragement to seek further interesting tone combinations. Occasionally a child can be helped in his own appreciation if the teacher points out the fact that an agreeable sound may be effected by putting down two keys, leaving an intervening key untouched; e.g. 1–3 or 2–4. Or it is thrilling to the child to discover that the first two phrases of "Frère Jacques" can be achieved by putting down in order just three keys, e.g. 1, 2, 3, 1–1, 2, 3, 1. When the children arrive in the morning or afternoon, they often take time to experiment on the piano.

The experience which the children get in this play and experimentation on a variety of instruments develops an appreciative attitude toward music and gives the children a better understanding of the development of music.

Music Appreciation. Music appreciation for kindergarten children is so closely tied up with vocal, instrumental, and bodily responses to music that it can scarcely be considered apart from these activities. Though in all kindergarten music experiences the children are encouraged to listen intelligently, to distinguish between music of different types and moods and to recognize melodies, yet the child's first response upon having heard a bit of new music is "Let's do it" or "Let's sing it."

A story or suggestion as to what the child may expect to hear in the music may arouse a keen interest in new music. For example, to know that at some time while listening to the phonograph record of "In a Clock Store"* one may expect to hear tiny clocks, large clocks, and even an alarm clock, will be certain to make the child extremely alert and attentive to the music.

At times interest in listening may be stimulated by an air of mystery, a quandary as to what the unknown music has to offer. The

* See list of records at end of chapter.

children may be asked to listen to a single piece of music and then tell rather than show what they saw or what they felt while the music was being played. The "March of the Sleepy-Heads"* by Spaulding, for example, may make the children think of pumpkins rolling along; it may make them think of a giant out for a stroll; or it might even bring to their minds the picture of Old Woman Thaw** sweeping and sweeping away the ice and snow.

Some of our modern music such as the "Warsaw Concerto" * * * or "Memories of Childhood" * * * may be effectively introduced in this fashion. What the children see and feel in the music depends largely upon what their recent play or story experiences have been.

To be fully appreciated, music, like poetry, must fit a particular mood. A group mood, unless it is developed from a group experience, is very difficult to attain. Pictures are sometimes used in kindergarten as substitutes for actual experiences. To suggest the mood in which the composer himself might have been when he wrote the particular bit of music, may help to establish a fitting group mood. For example, before playing Brahms's "Cradle Song" * * * the suggestion that Brahms might have been feeling very comfortable and contented and perhaps a bit dreamy when he wrote his well-known lullaby would help prepare the children for the lullaby music as it is played.

Most children under six years of age will not profit by attending the ordinary public musical concerts, nor even those which are called "children's concerts," "children's symphonies," etc. In the first place, the program is usually too long; in the second place the seats are uncomfortable for children; and in the third place, since the concert hour offers the children no opportunity for vocal or bodily reaction to the music, the children become either bored or overstimulated. A single phonograph record or a few simple numbers played in the kindergarten by skilled people on such instruments as the violin, the cello, the accordion, or the flute will mean more to the children than an hour's concert in a great auditorium.

In order that the kindergarten children may have some experience as part of a concert audience, they may profitably accept the invitation of another group to come into their room to listen with them to

* See reference 2, p. 252.
** *Olle's Ski Trip.* See reference 8, p. 217.
*** See list of records at end of this chapter.

certain musical numbers offered either by the children themselves or by a visiting artist. The usual auditorium or all-school program is frequently too long for kindergarten children.

Certain children in the group will doubtless enjoy spending more time than others in listening to music. If a phonograph is a part of the room equipment, then it would seem advisable to provide opportunities for the children to use the machine themselves. During a free-play period it is quite possible that one or two or even a small group of children may profit by playing certain records set aside as playtime records. Incidentally this gives the teacher an excellent opportunity to help the children establish social courtesies in regard to the phonograph or the radio. In the first place, those children who have chosen to listen to the music must stay close enough to the machine really to enjoy the music. In the second place, they must keep the music tuned down so that it will not interfere with the pleasure of others. In the third place, the conversation and activities of others in the room must be of such a nature that the music can be enjoyed by the listeners. Would that more grown-ups in our radio age had had some training along this line!

Measuring the Musical Response. A rating scale set up by Helen Christianson[1] suggests that we might obtain some measure of the child's overt appreciation of music if we were to observe and score from one to five the following responses:

1. The children's synchronization of bodily movement with the rhythm of the music
2. The child's social-emotional response as shown in his facial expression, posture, and movement
3. The dance patterns which the child evolves
4. The rhythm which the child incorporates in dramatic play patterns
5. The child's verbal comments indicating his interest in and enjoyment of the musical experience

Selecting Material for Musical Experiences. The music to be used in the kindergarten should be of the best quality. The best of the old and the best of the new should be included in the selection. The

[1] Christianson, Helen, *Bodily Rhythmic Movements of Young Children in Relation to Rhythm in Music*, Bureau of Publications, Teachers College, Columbia University, New York, 1938

music should be simple in character and it should have a strong, well-marked rhythm; it should be varied, and as the year progresses it should be increasingly difficult in rhythm and note values. The melody should be truly beautiful and with its accompaniment should be full of content expressing either a single mood or definitely contrasted moods. While it is desirable that the music should arouse childlike emotions, yet the teacher must guard against overstimulating the child. An exciting, exhilarating bit of music should be followed by music which will tend to induce a calm, contented, quiet response.

In selecting music one must of course consider the ability and past experience of the group. If the children have already had two or three years of group musical experience in the nursery school, they will be ready for more difficult music than will those children who have had no daily group musical experience. Though in general it is true that music skill and appreciation is more an individual than a racial quality, yet certain groups because of their music-loving ancestry (Italians, Hungarians, etc.) might be expected to appreciate, almost from the beginning, music which is a bit more complex than the ordinary.

SELECTED LIST OF MUSIC TO STIMULATE RHYTHMIC ACTIVITY *

Simple Rhythmic Patterns

Walking

"Chorus" (10)
"Folk Dance" (10)
"In the Park" (17)
"Le Pont d'Avignon" (7)
"March Militaire" (Schubert) (1)
"Passe Pied" (10)
"Soldiers' March" (Schumann) (3) (6)
"Tip Toe March" (6)
"Walking Song" (3)
"Washington's March" (13)

Running

"The Airplane" (13)
"Caterpillar! Caterpillar!" (7)
"Gypsy Song" (3)
"Let's Run a Little Way" (5)
"Pomponette" (10)
"Run" (11)
"Running" (4)
"The Wind" (7)

Galloping

"Au Clair de la Lune" (7)
"Gallop" (11)
"Galloping I" (4)
"Galloping Horses" (5)
"Horses Galloping" (16)
"The Pony Ride" (7)
"The Wild Horseman" (12 Vol. I) (3) (13)

* Numbers in parentheses refer to books listed on pp. 252–253.

Skipping

"Ballet Music" (13)
"Dance It Merrily" (10)
"Etude Op. 75" (19)
"The Happiest Skip" (5)
"Pop Goes the Weasel" (3)
"Rustic Dance" (2)
"Skip" (11)
"Skipping" (4)
"Skipping" (12) (14)
"Thistledown Two Step" (2)

Jumping and Hopping

"Bunnies Hopping" (4)
"Grasshopper" (2)
"Hopping Harry" (17)
"My Pony" (7)
"Ramene tes Moutons" (7)
"The Secret" (13)
"Squirrels" (2)
"Toad Music" (23)

Skating

"Skating" (2)
"Skating" (4)
"Swing Song" (12 Vol. II)

Swaying and Swinging

"Cradle Song" (13)
"The Pine Tree Swing" (7)
"Swaying Tree" (11)
"Swing Song" (7)
"Swinging" (10)
"Tremp'ton Pain, Marie" (7)
"Waltz" (Brahms) (3)
"Waltz" (Schubert) (10)

RHYTHMIC PATTERNS SUGGESTED BY DRAMATIC INTERPRETATIONS

Airplanes

"Airplane Song" (16)
"Airplanes" (11)

Balls

"Ball Games" (23)
"Bouncing Balls" (10)
"Bouncing Balls" (11)
"Rolling Balls" (2)

Bicycles

"Bicycle Song" (16)
"Bicycling" (11)

Birds

"Fly Away, Little Birdie" (16)
"Swallows" (2)

Boats

"My Boat Is Rocking" (16)
"Rowing" (4)
"The Tugboat" (16)

Brownies

"Brownies" (10)
"Brownies" (21)
"The Squirrels" (2)

Clowns

"Circus Music" (11)

"The Jolly Clown" (21)

Ducks

"The Ducklings" (16)

"The Ducks" (8)

Elephants, Giants, Bears, etc.

"Dancing Bear" (6)
"Elephant Music" (23)
"The Elephants Go Down the Street" (5)

"Giants" (2)
"The March of the Sleepy Heads" (2)

Fairies

"Dancing in the Orchard" (7)
"Fairies" (4)

"Falling Snow" (6)

Horses

"High Stepping Horses" (16)
"High Stepping Ponies" (4)

"The Little Gray Ponies" (16)

Indians

"Dance of the Little Indians" (14)
"The Indians" (20)

"Indian Dance" (11)

Rabbits

"Hop Little Bunny" (16)

"The Mail Box" (7)

Reindeers

"Jingle Bells" (4)

"Paladin" (10)

Squirrels

"Squirrels" (2)

Toys

"Dancing Doll" (1)
"Dancing Dolls" (11)
"Dutch Doll" (23)
"Hobby Horse" (1)
"Jack in the Box" (1)

"Jumping Jack" (17)
"Rocking Horse" (5)
"Tin Soldier" (1)
"Trumpet and Drum" (1)

Trains

"The Song of the Train" (15)
"Train" (3)

"Train Game" (23)

MUSIC FOR QUIET LISTENING (APPRECIATION)

"Adagio B" (1)
"All Through the Night" (7)
"Birds in the Woods" (12 Vol. I)
"Christmas Carol" (1)
"Prelude in A" (1)
"The Shepherd Boy" (1)
"Sleep, Baby, Sleep" (7)
"Waltz Op. 39, No. 2" (Brahms) (10)

MUSIC FOR THE KINDERGARTEN BAND

With Strong Accent

"The Bear Went Over the Mountain" (16)
"Follow the Leader" (17)
"Soldiers' March" (6)

With Differences in Pitch

"Happy Little Folks" (17)
"March and Skip" (2)

With Differences in Intensity

"Happy Little Folks" (17)

With Differences in Tempo (contrast the two numbers)

"Clouds" (4)
"Le Pont d'Avignon" (7)

With Differences in Phrasing—showing recurring themes

"Frère Jacques" (see 4, 13, 23, 24 Chapter XIII)
"Happy Little Folks" (17)

MUSIC BOOKS FOR RHYTHMS AND APPRECIATION

1. Arnold, F. M., *Child Life in Music*, The Willis Music Co., Cincinnati, 1912.
2. Arnold, F. M., *Rhythms for the Home*, Kindergarten and Primary, The Willis Music Co., Cincinnati, 1909
3. Beattie, John W., and others, The American Singer, Book One, American Book Co., 1944.
4. Briggs, D. B., *Kindergarten Book*, Oliver Ditson Co., Philadelphia, 1940.
5. Crawford, C., and Fogg, E. R., *The Rhythms of Childhood*, A. S. Barnes and Co., New York, 1925.
6. Dann, H., *First Year Music*, American Book Co., New York, 1914.
7. Davison, A. T., and Surette, T. W., *One Hundred and Forty Folk Songs*, E. C. Schirmer Music Co., Boston, 1921.
8. Elkin, R. H., and Röntgen, J., Old Dutch Nursery Rhymes, David McKay, Philadelphia, 1917
9. Fletcher, Margaret I., and Denison, Margaret C., *The High Road of Song for Nursery School and Kindergarten*, W. J. Gage and Co., Limited, Toronto. No date given—about 1946.

10. Glenn, M.; Leavitt, H. S., and Rebmann, V. L., *Play a Tune*, Ginn and Co., New York, 1937.
11. Harvey, Sister Ann, *Rhythms and Dances for Pre-School and Kindergarten*, G. Schirmer, Inc., New York, 1944.
12. Hofer, M. R., *Music for the Child World*, Vols. I, II, III, C. F. Summy Co., Chicago, 1902
13. Hughes, Dorothy, *Rhythmic Games and Dances*, American Book Co., New York, 1942.
14. Jones, H. B., and Barbour, F. N., *Child Land in Song and Rhythm*, Arthur P. Schmidt Co., New York, 1913
15. Kenagy, N. M., and Arnold, F. M., *Musical Experiences of Little Children*, The Willis Music Co., Cincinnati, 1932
16. MacCarteney, L. P., *Songs for the Nursery School*, The Willis Music Co., Cincinnati, 1937.
17. Norton, K. P., *Rhythm and Action with Music for the Piano*, Oliver Ditson Co., Philadelphia, 1935.
18. Renstrom, Moiselle, *Musical Adventures*, Deseret Book Co., Salt Lake City, 1943.
19. Robinson, E. M., *School Rhythms for the Kindergarten and the Lower Primary Grades*, C. F. Summy Co., Chicago, 1923.
20. Siebold, M., *Happy Songs for Happy Children*, G. Schirmer, Inc., New York, 1928.
21. Stein, K., and Stein, H., *Sixteen Rhythm and Story Plays for Kindergarten and Primary Grades*, The Author, Milwaukee, 1942
22. Wadley, Frederika, and Allison, Muryl, *Discovering Music. Musical Activities for the Pre-School Child*, The Boston Music Co., Boston, 1945
23. Whitlock, V. B., *Come and Caper*, G. Schirmer, Inc., New York, 1932.

LIST OF RECORDS *

A Variety of Activities and Interpretations

Marching

Victor No. 1, Vol. 2, Album E-72
- March (Alceste)—Gluck
- March in D Flat—Hollaender
- March (Nutcracker Suite)—Tchaikovsky
- Soldiers' March—Schumann

Victor No. 4314
- March of the Little Lead Soldier
- March Militaire

Running, Jumping

Victor No. 3, Vol. 2, Album E-72
- Air de Ballet—Jadassohn
- Jumping—Gurlitt
- Running Game—Gurlitt
- Run, Run, Run—Concone

* RCA Victor album numbers are quoted from *Record Library for Elementary Schools* (unbreakable records), 1948.

Victor No. 3, Vol. 4, Album E-74

- Country Dance—Weber
- Country Dance—Beethoven
- Gavotte—Handel
- Gigue in B Flat—Corelli
- Second Gavotte—Sapellnikoff

Galloping, Highstepping, Skipping, Tiptoe, etc.

Victor No. 3, Vol. 1, Album E-71

Flying Birds; Galloping, Running, Highstepping Horses; Military March; Plain Skip; Skipping Theme; Theme for Skipping, Tiptoe March; Wheelbarrow Motive

—Anderson

Dramatic Interpretation

Victor No. 2, Vol. 2, Album E-72

- Boating on the Lake—Kullak
- La Bergeronette—Burgmuller
- L'Arabesque—Burgmuller
- March—Gurlitt
- Scherzo—Gurlitt
- Skating—Kullak
- Tarantelle—Saint-Saens
- Walzer—Gurlitt
- Waltz—Schubert

Victor 11-8863

- Warsaw Concerto—Addinsell

Decca Vol. 2, Album No. 302

Songs from the Veld Vol. II—Sung by Josef Marais

- "Ai Ai" the Pied Crow Cry
- There Comes Alibama
- Jan Pieriewiet
- Siembamba
- There's the Cape Cart
- My Heart Is So Sad
- Miesiesfontein
- Marching to Pretoria
- Train to Kimberley
- As the Sun Goes Down

Victor No. Y-12

- Let's Play
- Train
- Elevator
- Fire Engine
- Telephone
- Airplane
- Streetcar—Produced by Helen Myers

Victor No. 4 Vol 1, Album E-77

- Memories of Childhood—Octavio Pinto
- Sleeping Time
- Hobby Horse
- Run Run
- Ring Around the Rosy
- March Little Soldier

Victor Album, Catalog No. DM1038

Grand Canyon Suite—Grofé

On the Trail

- (a) Sunrise
- (b) Cloudburst
- (c) Painted Desert

Toscanini NBC Symphony

Music for Quiet Listening and Appreciation

Victor No. 1, Vol. 1, Album E-77
- Hush, My Babe—Rousseau
- Little Sandman—Brahms
- Lullaby—Brahms
- Lullaby—Mozart
- Sweet and Low—Barnby

Victor No 3, Vol. 1, Album E-77
- Badinage—Herbert
- Gavotte—Popper
- Humoresque—Dvořák
- Legend of the Bells—Planquette
- Minuet—Beethoven
- Minuet—Paderewski
- Rock-a-bye—Traditional
- Scherzo from 3rd Symphony—Beethoven

Victor No. 28-0420
- In a Clock Store

Victor Nos. 1, 2, 3, 4, Album E-88
- Christmas Album

No. 1.

- Under the Stars—Davis-Brown
- I Saw Three Ships—English Traditional Melody
- Once in Royal David's City—Alexander-Gauntlett
- Away in the Manger—Luther
- I Heard the Bells on Christmas Day—Gilchrist

No. 2.

- While Shepherds Watched Their Flocks by Night—Handel
- Joy to the World—Handel
- It Came Upon the Midnight Clear—Willis
- The First Nowell—Old Carol
- Deck the Halls with Boughs of Holly—Old Welsh Air

No. 3.

- O Come, All Ye Faithful—Portugal
- O Little Town of Bethlehem—Redner
- Silent Night—Gruber
- Hark, the Herald Angels Sing—Mendelssohn

No. 4.

- We Three Kings of Orient Are—Hopkins
- Birthday of a King—Neidlinger
- O Holy Night—Adam
- Nazareth—Gounod

Victor Album No. M-639
- The Children's Corner
- Doctor Gradus ad Parnassum
- The Snow Is Dancing (La neige danse)

Jumbo's Lullaby (Berceuse des éléphants)	The Little Shepherd (Le petit berger)
Serenade for the Doll (Sérénade à la poupée)	Golliwog's Cakewalk—Debussy-Salzedo
Decca Album A 599	
Record No. 29228	To a Water Lily (Ganz piano)
Record No. 23498	Clair de Lune (Heifetz violin)
Decca Album A 483	
Record No. 29224	Nutcracker Suite (Waltz of the Flowers)
Decca Album	
Record No. DU 90022	Nutcracker Suite (Sung and played by Fred Waring)
Decca Album A 322	
Record No. 18366	Dance of the Mirlitons and the Minute Waltz (Chopin); Meredith Willson orchestra, song selections, Fred Waring
Record No 23726	Doll Waltz—Tales of Hoffmann
Record No. 23768	Barcarolle—Tales of Hoffmann
Record No. 18332	Evening Prayer—Hansel and Gretel
Decca Album A 166	The Swan (Xylophone)
A 162	Scheherazade (Sinbad at Sea)
A 130	Peter and the Wolf

Victor Nos. 1, 2, 3, 4, Vol. 3, Album E-79

No. 1.

"Marionettes"—MacDowell
Of Br'er Rabbit—MacDowell
To a Water Lily—"Woodland Sketches"—MacDowell

No. 2.

March of the Gnomes—"Christmas Tree Suite"—Rebikoff
Allegretto Excerpt from "Faust Ballet"—Gounod
March of the Dwarfs—"Lyric Suite"—Grieg

No. 3.

Toy Symphony—Haydn

No. 4.

Waltz in D Flat—Minute Waltz, Op. 64, No 1—Chopin
The Bee—Schubert
Spring Song—Mendelssohn

Music for Kindergarten Band—Music with Strong Accent

Victor No. 4, Vol. 3, Album E-73
Knight of the Hobby Horse—Schumann
The Clock—Kullak
Victor No. 1, Vol. 2, Album E-72
March—Hollaender
Victor No. 1, Album E-90
Amaryllis—Old French Rondo—Ghys
Minuet in G—Paderewski
Victor No. 4, Album E-90
Rataplan—Donizetti
Serenata—Moszkowski
With Castanets—Reinecke
Waltz No. 5—Koschat
Shadows—Schytte
Decca Album A 90 Record No. 23119 Perpetual Motion
A 537 Record No. 23920 Sousa Marches, Vol. 1 (Stars and Stripes Forever)
Decca Album DA 419 Record No. DA 23493
March of the Toys
Decca Album DA 437 Record No. DA 23517
Parade of the Wooden Soldiers

Music Differentiating Pitch—High and Low

Victor No. 3, Vol 1, Album E-77
Minuet—Beethoven
Victor No. 4, Vol. 3, Album E-73
The Witch—Tchaikovsky

Decca Album A 91
Record No. 23120–23123 Symphony Orchestra (Woodwind Family)
Decca Album A 166
Record No. 23169 Csardas (Monti, Xylophone)
Decca Album A 90
Record No. 23117 In the Village (From the Caucasian Sketches)

Music Differentiating Intensity—Loud and Soft

Victor No. 2, Vol. 2, Album E-78
Light Cavalry Overture—von Suppé
Victor No. 1, Vol. 1, Album E-77
Lullaby—Brahms
Victor No. 2, Vol. 1, Album E-77
March of the Little Lead Soldiers—Pierné

Decca Album A 61

Record No. 23091	Turkish March Rondo alla Turca
Record No. 23880	Hungarian Rhapsody (Adler) or
Record No. 23172	Hungarian Rhapsody (Detroit Symphony)

Decca Album A 91

Record No. 23120	Symphony Orchestra (Woodwind Family)

Music Differentiating Tempo—Fast and Slow

Victor No 1, Vol 4, Album E-74 and No. 1, Album E-90
Amaryllis—Ghys
Victor No. 3, Vol. 1, Album E-77
Badinage—Herbert
Decca Album A 89 Record No. 18019 to 18021
Hungarian Dances (All Brahms)

Music Differentiating Phrasing and Recurring Theme

Victor No. 4314 and No. 2, Vol. 1, Album E-77
March of the Little Lead Soldiers—Pierné
Victor No. 25167, and No. 3, Vol. 1, Album E-77
Minuet—Beethoven
Victor No. 1, Vol 2, Album E-78
Of a Tailor and a Bear—MacDowell

Decca Album A 91

Record No. 23122	Hungarian Folk Song Fantasy

Decca Album A 61

Record No. 23091	Turkish March Rondo alla Turca (Mozart)

Decca Album DA 419

Record No DA 23493	March of the Toys (Herbert)
Record No. 25377	Whistler and His Dog (New)

Decca Album DA 437

Record No. 3517	Parade of the Wooden Soldiers

Music Analyzing Ensemble Effects and Featuring Individual Instruments

Victor No. 24788
Instrumental Illustrations
Violin, Cello, and Clarinet—with small orchestra
Bruno Reibold, conductor

Victor Album No. Y-316
  Little Black Sambo's Band—Paul Wing, Narrator
Victor Y 322
  Pee-Wee the Piccolo—Paul Wing, Narrator
Victor No. 3, Vol 3, Album E-79
  Toy Symphony—Haydn
Cosmo DMR 101
  Tubby the Tuba—Victor Jory, Narrator

QUESTIONS AND PROBLEMS

1. What points in the rhythms and appreciation period would help the child to learn to listen carefully?
2. The instruments suggested for the kindergarten band are all of one type. What is it? Why are not other types included?
3. In some kindergartens the children gather for rhythms in a large open space, in others the center of the space is occupied by a table. Are there any possible advantages in the latter arrangement?
4. On the first day of school a kindergarten child asks the teacher what the piano is for. Would this be a good opportunity for beginning a rhythms period? Why?
5. What did Schumann mean by "music must stand on its own"?
6. In some schools the children make musical instruments for themselves. What types would be within the ability of kindergarten children?

SELECTED REFERENCES

Christianson, Helen, and others, *Music and the Young Child,* Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D C., 1936.
Cline, S. Y , *Let's Explore Music,* Ginn and Co , New York, 1940
Coleman, Satis N., *Creative Music in the Home,* John Day Co., New York, 1939
Dixon, Madeline C., *The Power of Dance; Dance and Related Arts for Children,* John Day Co., New York, 1939.
Garrison, Charlotte G.; Sheehy, Emma D ; and Dalgliesh, Alice G., *The Horace Mann Kindergarten for Five-Year-Old Children,* Bureau of Publications, Teachers College, Columbia University, New York, 1937
Gesell, Arnold, and others, *The First Five Years of Life,* Harper and Brothers, New York, 1940 (see specifically "Music Responses by Young Children").
Sheehy, Emma D , *There's Music in Children,* Henry Holt and Co , Inc., New York, 1946.
Thorn, Alice G., *Music for Young Children,* Charles Scribner's Sons, New York, 1929.

XV

Games in the Kindergarten

THROUGH games the kindergarten attempts to give the child opportunities to:

1. Experience exhilarant joy.
2. Develop habits of fair play and good sportsmanship.
3. Develop motor poise, good posture, and good health.
4. Quicken sense perceptions.
5. Establish both self-confidence and self-control.
6. Co-operate as an integral part of a group.

Games. If ever we needed those working generalizations which we hope the research people are going to supply for us, it is exactly at this point! There are two points of view in regard to the place of organized games in the kindergarten. Some authorities are of the opinion that the five-year-old is not mature enough in his social development to profit by the playing of group games, they therefore rule out all group games in their kindergartens Proponents of the other point of view are so thoroughly imbued with the idea that games are a part of every kindergarten child's heritage that they would not let a day pass without providing time for at least two or three games.

To date there seems to be no research strongly in support of either attitude, that being the case, probably the wisest thing for most kindergarten teachers to do is to run a middle course Let's have games in the kindergarten, but let's not make a fetish of them.

Games best adapted to kindergarten play are those which are loosely organized, frequently they are of the "ring" or "circle" type. The games are not dependent upon a specific number of players or a permanent casting of parts. There is some evidence that competition *

* See Wolf reference, p. 187

begins to be a factor of stimulation in the activities of the five-year-old; but that does not mean that it should be featured in group games. At age 5, competition is pretty much a matter of personal concern. "Our side" and "your side" mean very, very little to the kindergarten child. All games have rules, and even the simplest require a fairly strict observance of a few definite rules—otherwise they would not be games. The essential difference between free play and playing games lies in the fact that in free play the activity is mainly directed by the materials at hand and the momentary interest of the child, while in playing games the activity is directed by previously established rules, and the interest of the child has to be something more than momentary if the game is to be successful.

The Spirit of Game Time. Apparently the way in which games are played in the group makes a tremendous difference in both the children's enjoyment and the values which may accrue from the playing. In some kindergartens the game time is little more than an interminable series of repetitious turns and waits. In others the play is so organized that the children's enjoyment is at high peak and the desirable concomitants of the game experience are apparent at every turn. Since the first objective of game time is to give the children the opportunity to experience exhilarant joy, then surely the playing of games ought to be entered into in a gay mood. Nothing is much more pathetic than to observe games being played by children who look repressed and glum. As suggested before, inherent in games there are certain rules and regulations. These rules must be abided by if the game is to go on; but too often the teacher, in her attempt to organize the game, suppresses the fun and thrill of the play. Instead she ought to seek to impress upon the children that good fun and excitement are a legitimate part of game play, but that uncontrolled fun and excitement are really a hindrance to the play.

Time Allotted to Games. It is probable that in a kindergarten where adequate space, apparatus, and equipment is provided for the number of children enrolled, there will be fewer games played than in a kindergarten not so ideally set up. If the group is pressed for space, and if there is little in the way of gymnasium apparatus and other equipment in the room, the teacher would find it necessary to substitute

activities involving more organization for some of the more desirable free activities which require considerable space and the use of apparatus. Group games therefore will probably be played more frequently in less ideal than in ideal setups.

Introducing New Games. In introducing new games, the teacher may adopt either of two policies. She may give a narrative account of the whole game and then give the specific directions for the various parts of the game, or she may simply build up the game step by step, by giving directions for each part as it comes. Many games do not follow set rules. In such cases it is well to encourage the children to give suggestions as to how they think the game might be played. If there are set rules for the game, then it is a waste of time to ask the children how they would play the game, only in the end to tell them how it is to be played.

It is better for the children to follow verbal directions than to imitate exactly the demonstration of the teacher. The practice which they get in following these verbal directions is excellent training for the many later school experiences which will involve the grasping and carrying out of specific directions. If, however, there is a child in the group who is already familiar with the game, his eagerness to show how the game is played ought to be taken into account. This child will be pleased with the experience of demonstrating to others how the game is played.

In presenting a new game by verbal direction, the teacher must be sure that each step of the game is made clear to the children before she proceeds with the next step.

Techniques to Use in Dealing with Large Groups of Children. Many of the games which are played in kindergartens have to be adapted to the size of the group. For example, to play "Skipping Tag" in a group of from forty to sixty children, with but one person skipping at a time, would be extremely boring, or else it would mean that few children would get a turn during the entire game. There are several modifications of the game which might be made. One which works many children into the game in the shortest time can be carried out in this manner: the first child to skip about the circle tags a second child, and then these two children tag two more children, and these four in

turn remain in the game and tag four more and so on until shortly every child in the group is skipping. A second way of adapting the game to a large group is to have two individuals instead of one start the game; in this case both children return to their places after having tagged a second child. This, of course, does not speed the turns as much as does the modification suggested above, but for groups of from thirty to forty children this adaptation is probably the better of the two, since it is not quite so confusing as the other. A similar procedure may be followed in adapting "The Farmer in the Dell" for use with a large group of children. In playing this game two "farmers" may be chosen to start the game, each farmer choosing for himself a "wife." In order to avoid confusion, the person may take hold of the hand of the person by whom he was chosen. The last one in the line will always be the one to choose. Other games such as "Pop Goes the Weasel," "How Do You Do, My Partner?" and "Round and Round the Village" may be adapted to large groups in much the same way.

If there are two teachers in the room it is sometimes well for each teacher to have a game group. If there is not enough space for this in the kindergarten room, one group can perhaps play in the hall or in the gymnasium. The playground usually affords almost unlimited space, and in pleasant weather the kindergarten teachers would do well to make more use of it than is their general custom.

In large groups it is always difficult to recall which children have and which children have not had turns. If those who have had turns sit down as soon as their turn is ended, then there will be no misunderstanding, and the game will run more smoothly

For certain games, or sometimes because of lack of space, it is necessary to divide into two smaller groups. The division is most frequently made on the basis of sex. In fact it is so often made on this basis that kindergarten children sometimes get the idea that boys and girls must of necessity engage in different activities; an idea which is of course absurd, for very little sex difference is found in the game interests of kindergarten children. There are many other ways of dividing the groups which the thoughtful teacher may use. For example, if the children are in a circle, the teacher may ask all those on one side of the circle standing between two named children to be in one group and the remainder of the original group to be in the second group If the children are sitting or standing in a group, the division might be

made by suggesting that all those conforming to a certain specification, such as all those having red on their clothes, or all those wearing shoes with laces, or all those having blue eyes, shall be in a particular group. Sometimes the basis for the division of groups may be made in the light of the kind of work which the children have done in the work period; as, all those who worked with crayons or all those who worked with clay, etc. Making the division upon this somewhat unusual basis not only keeps the children mentally alert, but it also gives them an opportunity to play with different groupings of children.

In some games the children divide themselves into groups of three and four. If the children are standing in a circle, they may be asked to count off 1, 2, 3. As each group of three is counted off, this group may form its own new unit as in the game of "The Squirrels in the Tree." The same counting device may be used when small groups are to engage in a game by themselves. For example, in the game of "The Little White Ponies" the children often count off in groups of five or six. In this case a new group does not count off or leave the circle until another group has returned to its place.

Kinds of Games Played in the Kindergarten. Most games for young children involve a great deal of bodily activity. While the games are not highly organized, yet one finds usually that the bodily activity must be accompanied by no little mental alertness. Though the child may throw himself physically wholeheartedly into the game, at the same time he realizes that he must be quick of wit if he is to remain in the game or if the game is to proceed. Many, though not all, of the games involving physical activity are accompanied or directed by music.

Games involving considerable bodily activity may be divided into the following classes: imitative games, choosing games, dramatic games, purely social games, games of motor skill, gymnastic or stunt games, and competitive games. Games of a quieter sort, though not nearly so numerous as the more active games, fill a felt need in the play program for young children Most of these games have to do with the quickening of sense perceptions and with mental agility. Games involving little or no bodily activity may be divided into the

following classes: games of hearing, games of touch, games of seeing, mental gymnastic games, and guessing games.

The remainder of the chapter will be devoted to presenting illustrative games of a variety of types. A single game may rightly belong under several different classifications, but in the following pages each game is listed under the heading which seems best to typify its purpose.

Many of the games which will be suggested can be played either indoors or outdoors. The teacher ought not to overlook the fact that the value of the game tends to be enhanced rather than lessened by being played outside in the fresh air and sunshine. The outdoor air is usually fresher and cleaner, and for much of the year cooler than the air inside the building. Moreover, the larger area available for games in the playground makes for greater freedom of movement. Then, too, the fact that on the playground there is usually no objection to loud laughter, or even yells, contributes to the wholehearted enjoyment of the game period.

GAMES TO BE PLAYED INDOORS OR OUTDOORS

Imitative Games

Did You Ever See a Lassie?

Formation: Circle.

Music:

DID YOU EVER SEE A LASSIE?

"Did you ever see a lassie (laddie), a lassie, a lassie,
Did you ever see a lassie, do this way and that?
Do this way and that way, and this way and that way,
Did you ever see a lassie do this way and that?"

Action:

One child in the middle. Other children grasp hands and circle around the child in the center while singing the first two lines.

During lines three and four the children drop hands and imitate the child in the middle, who thinks up some special way to hop, move his head, etc.

Looby Loo

Formation: Circle.

Music:

"I put my right hand in,
I put my right hand out.
I give my right hand a shake, shake, shake,
And turn myself about."

Chorus:

"Here we dance looby loo,
Here we dance looby light,
Here we dance looby loo,
All on a day so bright."

Verses follow with "I put my left hand (right foot, left foot, round head, whole self) in," etc.

Action.

Children, grasping hands, walk about the circle as they sing the chorus. At the beginning of the verse the children drop hands, put their hands on their own hips, first put right hand into circle, then right hand outside circle, then shake right hand and with hands on hips turn about in place. Children grasp hands and sing, repeating the action of the chorus.

Other Imitative Games

Toy Man
Follow the Leader
Polly Perkin
Playing farm animals
Playing toys

Choosing Games

Skipping Tag

Formation: Circle.

Music: Any skipping music (Rustic Dance reference No. 2, p. 252)

Action. Children stand with one hand outstretched, palm up. One child skips inside circle to the music, touches second child's hand. Second child starts skipping in opposite direction. Two meet, grasp right hands, and dance about each other. First child goes to his place and second child proceeds as did the first.

Popcorn Man (The Muffin Man)

Formation: Circle.

Music:

THE POPCORN MAN (The Muffin Man)

Do you know the popcorn man, the popcorn man, the popcorn man?
Do you know the popcorn man that lives in Drury Lane?
Yes, I know the popcorn man, the popcorn man, the popcorn man.
Yes, I know the popcorn man that lives in Drury Lane.

Action.

Child who is to start the game stands in front of child of his own choosing. As lines 1 and 2 are sung the child dances up and down on his toes, hands on his hips (feet make sound like popping corn). As lines 3 and 4 are sung the child in front of whom first child was standing dances up and down on his toes, hands on hips. The two children join hands and skip about the circle as they, with the group, sing "Two of us know the popcorn man." Game starts again, this time the two children standing in front of two others. Game continues until eight have had turns. The eight sit down and another person is chosen to start the game.

Other Choosing Games

The Farmer in the Dell
How Do You Do, My Partner?
Walking Tag (like skipping tag)
Rig-a-Jig-Jig

Dramatic Games

The Little Princess

Formation: Circle.

Music:

THE LITTLE PRINCESS

1. "There was a little princess, princess, princess.
   There was a little princess, long, long ago.
2. She lived in a castle, castle, castle.
   She lived in a castle, long, long ago.
3. The little princess fell asleep, fell asleep, fell asleep.
   The little princess fell asleep, long, long ago.
4. A little prince came galloping, galloping, galloping.
   A little prince came galloping, long, long ago.
5. He woke the little princess, princess, princess.
   He woke the little princess, long, long ago.
6. He took her to his castle, castle, castle.
   He took her to his castle long, long ago."

Action:

One child is chosen for the princess and one for the prince.

Verse 1: The little princess walks about inside the circle as the children sing.

Verse 2: The princess continues to walk. Children in the circle form castle by putting hands high over their heads.

Verse 3: The princess drops down on the floor and pretends to sleep.

Verse 4: The prince gallops about inside the circle. (Music changes tempo to suggest gallop)

Verse 5: Very gently he stoops down and wakens the princess.

Verse 6: The prince steps in front of the princess and together they gallop about the circle.

Five Little Chickadees

Formation: Row of five facing group.
Music:

1. "Five little chickadees sitting in the door.
   One flew away and then there were four.
2. Four little chickadees sitting in a tree.
   One flew away and then there were three
3. Three little chickadees looking at you.
   One flew away and then there were two.
4. Two little chickadees sitting in the sun.
   One flew away and then there was one.
5. One little chickadee left all alone.
   He flew away and then there were none."

Action:

As each verse is sung, the chickadees sitting in the door, in turn fly from the line, about the room and back to sit with the other children.

Other Dramatic Games

Little White Ponies
Round and Round the Village
Here Comes a Blackbird through the Window
Snail
Hickory Dickory Dock
Little Miss Muffet
Jack Be Nimble

Purely Social Games

Pop Goes the Weasel

Formation: Standing in circle.
Music:

POP GOES THE WEASEL

"A penny for a spool of thread,
A penny for a needle,
And that's the way the money goes,
Pop goes the weasel."

Action:

One child skips around inside the circle. At the word "pop," the group in the circle give a single clap, and the child skipping stops in place. He takes the hand of the child directly in front of him and they skip about in the circle as the music is repeated. On the word "pop," both children stop. They choose the child directly in front of them, form a circle of their own, and skip around in place as the music continues. This time on the word "pop" the first two children to make up the circle of three lift their arms, and the third child skips out under the lifted arms to start the game again.

Beckoning Game

Formation: Circle.

Action:

One child in the center. Beckons to child in the circle. The child beckoned to comes into the circle, shakes hands with the first child. The first child goes back into the circle, sits down and the second child repeats the action of the first child. Game continues until each child has been beckoned to. There seems to be a tremendous fascination about the fact that the whole game proceeds in silence.

Postman

Formation: Seated in a circle.

Action:

The large rubber ball is held by one child. He pretends that the ball is the postman and rolls it across the circle to another

child. This child cannot pick up the ball unless the ball (the postman) touches him (raps at his door). When he feels the ball touching him, he picks it up and sends it on its way again.

Other purely social games

Ring Around a Rosie
London Bridge
Little Sallie Waters
Here We Go Walking

Games of Motor Skill

Ball

Throwing the ball into the basket in the middle of the circle.
Standing on a given line and throwing or bouncing the ball into the basket.
Bouncing and catching the ball.
Bouncing the ball without catching (counting to see how many consecutive times it can be bounced).

Skipping Stooping

Formation: Informal group.
Music: Any skipping music.
Action:

All the children skip with the music. They are to stoop when the music stops. The last one down is out of the game.

Other Games of Motor Skill

Crossing the Stream (Blocks placed at regular intervals to form steppingstones)
Tossing the ball into the air (Teacher calls name of a child. Child dashes to catch ball before it touches the ground.)
Dodge ball
Rolling ball to knock down block tower
Rolling ball through a wicket or arch
One, Two, Three, O Larry O
Spin the Ring or Platter
Hot Potato
Ring Toss

Gymnastic or Stunt Games

Wand Game

Formation: Informal.
Action:

Four or six children are chosen to come to front of group. Each child is given a stick 2½ feet long. He grasps each end of stick

in his hands. A variety of true and false statements, such as "chickens bark"; "dogs meow"; "cats scratch" are made by teacher. If statement is true, wand is pushed high above head, still grasped in both hands. If false, pushed down.

Bicycling

Formation: Informal.

Action:

Children lie on backs, lift feet and pretend to ride bicycle in the air. Now slow, now fast, now coasting, now coming to a stop.

Other gymnastic or stunt games

Getting up from floor without using hands
Playing wheelbarrow
Playing turtle
Playing ducks
Playing wooden man

Competitive Games

Block Relay

Formation: The children not playing sit at the side in a group. Two chairs are placed at one end of the room and two chairs at the opposite end of the room. Three blocks are put on each of the two chairs at one end of the room.

Action:

The two players stand by the two chairs. On a given signal, each child picks up a block and runs with it to the chair at the other end of the room. This is repeated until all three of the blocks have been transported to the chairs at the opposite end of the room. The children then return and sit on the chairs which first held the blocks. The first one to sit on the empty chair wins the game.

Duck, Duck, Gray Duck

Formation: Circle.

Action:

The child who is *It* runs around the outside of the circle. As he passes the children he touches certain individuals and says "Duck, Duck, Gray Duck." When he touches the child and says "Gray Duck" he starts to run, and the child tagged follows in pursuit, to try to catch him. If the pursued child is caught before he returns to his place, he must go into the middle of the circle, and there squatting like a duck, he must remain until the game is over.

Hill Ball

Formation: Children standing in a line on a hill. (May also be played on level ground.)

Action:

Teacher throws the ball down the hill.

Children race down the hill to see which child can bring back the ball first.

Other Competitive Games

Drop the Handkerchief
Two Deep
Musical Chairs
Japanese Tag
Surprise Tag
Pussy Wants a Corner
Cat and Rat
Charlie Over the Water
Have You Seen My Sheep?
Squirrels in the Hollow Trees
Fire on the Mountain
Touch Ball
Color Dodge (piece of colored paper pinned on back of each two children)
Wood Tag

Hearing Games

Mother Kitty and Baby Kitty

Formation: Informal grouping or circle

Story:

Mother kitty and baby kitty are fast asleep. Baby kitty wakes up and runs away and hides. Mother kitty wakes up and finds baby kitty gone and calls "Meow." Baby kitty answers "Mew."

Action:

Two children, a "mother" and a "baby kitty," lie on the floor. The children in the group repeat the story and the "baby kitty" and the "mother kitty" dramatize the story as it is told. "Mother kitty" and "baby kitty" supply the "Meow," and the "Mew." Game may be played with 1, 2, 3, and 4 "kittens."

Ring, Bell, Ring

Formation: Informal grouping

Action:

One child is chosen to close his eyes. Another is given a bell which he must hold very carefully so that no sound will be heard. The child with the bell runs to some distant part of the room. When he is ready, the teacher tells the first child. The first child calls "Ring, bell, ring." The second child rings the bell and the first child points in the direction of the sound. If he points in the right direction, he then becomes the bell ringer. If he does not point in the right direction, the second child remains the bell ringer and a new child takes the first child's place.

Pattern Clapping Game

Formation: Circle or informal grouping.

Action:

The teacher claps[1] out a pattern with her hands, thus:

• • • —— • •

or, • —— • • •

or, • —— • • —— • • •

If the child called upon can clap back the same pattern, he may remain standing. If he fails to clap back the same pattern, he must sit down.

Other Hearing Games

Dog and the Bone
Who Is Knocking at My Door?
Hunting for the Ball (Music loud and soft directing the hunt)

Seeing Games

Huckle, Buckle, Bean Stalk

Formation: Informal grouping

Action:

Five or more children are chosen to leave the room, or all the children may be asked to close their eyes. The teacher or a child puts a ball or some other object, previously selected by the group, in a fairly conspicuous spot. When all is ready, the teacher gives the signal and the selected children begin the search for the object. When they find it, they walk to their places without touching it, merely calling out "Huckle, buckle, bean stalk." A time limit may be put on the hunt.

Policeman and Lost Child

Formation: Circle.

Action:

The teacher, playing that she is a mother, calls some child in the group, pretending he is a policeman. The "policeman child" answers the call. The mother solicits the aid of the policeman in the search for her lost child. The policeman asks the mother to tell what her lost child is wearing. The mother describes in detail the clothes which her lost child is wearing. The policeman looks about the circle and brings to the teacher the child answering the description. Sometimes, in order to make the game more complicated, several lost children (or lost articles) are to be

[1] She may also tap out a pattern with rhythm sticks or sound it out on a Chinese drum.

found. With older children the part of the mother may be played by a child.

Color on Color

Formation: Circle or informal grouping.

Action:

Three or five children close their eyes while another child picks a large colored crayon from the box. He shows it to the group (but not to the people whose eyes are supposed to be closed) and then places it somewhere in the room in a fairly conspicuous spot, on a color similar to the crayon. Then he returns to the group, the others open their eyes, and go in search of the crayon. If they see it, they come back to the group and announce "Color on color; blue matches blue" or whatever the original crayon color may have been. The last one to spy the crayon returns the crayon to the box and the game starts again.

Other Seeing Games

"I am thinking of something in this room" (description given).
"What is missing?"

(a) "Tuck in" and "take out" pictures may be used in this game.
(b) Children may hold pictures of birds, flowers, or animals.
One child is asked to hold his picture behind him
A child who has had his eyes closed is then asked to look up and name the missing picture.

Games of Touch

Identifying Objects in a Cloth Bag

Formation: Informal grouping.

Action:

The teacher has a variety of objects, such as a ball, a pencil, a toy boat, a toy automobile, a toy airplane, and animals of various kinds. She puts from three to six objects in the bag at the same time. Individuals are asked to come up to identify the objects by feeling the bag.

Identifying a Child

Formation: Informal grouping

Action:

One child is asked to close his eyes (sometimes paper handkerchiefs are used as blindfolds). The teacher beckons to a child in the group. He goes up to and shakes hands with the child. The blindfolded child then trys to identify the child by feeling his head and his clothes.

Other Games of Touch

Identifying shapes on form-board puzzles.
Matching pieces of cloth (with eyes closed).

Mental-Gymnastic Games

Mrs. Brown's Party

Formation: Circle.

Story:

Mrs. Brown had a party and at the party she served cake.

Action:

One child is chosen to start the story The child at his right repeats the story as told and adds one more thing which Mrs. Brown served at her party. The game continues around the circle. If a child fails to repeat all the things which Mrs. Brown had at her party, or if he fails to repeat them in order, the turn goes to the child on his right. The children may be expected to recall and repeat in order from six to eight articles.

Touching Objects About the Room

Formation: Informal grouping or circle.

Action:

This game is played much as "Mrs. Brown's Party," except for the fact that the children touch the objects about the room rather than naming articles. The children may volunteer for turns. From eight to ten objects are usually touched before the game ends.

Other Mental-Gymnastic Games

"True false": Teacher makes statement such as "Birds fly"; "Fish run" If the statement is true, the children raise their hands; if false, they clap once.
"I say stoop."
"Do as I say but not as I do"

Guessing Games

Hunt the Slipper

Formation: Circle.

Music:

HUNT THE SLIPPER

"Cobbler, cobbler, mend my shoe;
Have it done by half past two.
Stitch it up and stitch it down;
Now see with whom the shoe is found."

Action:

A child stands in the center of the circle, holding an article representing the shoe. He gives the article to a child on the circle saying, "This must be mended quickly." The cobbler child promises to do so. The first child sits down to wait for his shoes. He closes his eyes. The shoe is passed from child to child as the song is chanted. At the last measure of music the child, holding the shoe, puts it quickly behind himself and resumes a natural position. The customer demands his shoe. He must guess who has the shoe. Each child questioned answers. He has three turns to guess where his shoe is.

Other Guessing Games

"I Am Very, Very Small."
"Button, Button, Who Has the Button?"

SUMMARY

In some kindergartens, organized group games are practically ruled out of the program, in others there is a daily game period. There is no adequate research to support either procedure. Therefore, it is suggested that kindergarten teachers run a middle course by having games, but not making a fetish of the game period Group games best adapted to a five-year-old's play are those which are somewhat loosely organized. The element of competition is still a very personal matter as far as the five-year-old is concerned. It is conceivable that more group games will be played in situations where the physical environment is less ideal than in situations where ample space and equipment are provided for the number of children enrolled in the group.

QUESTIONS AND PROBLEMS

1. What reason can you give for having few rather than many games in the kindergarten?
2. The teacher asks Grace what game she would like to play. Grace names one which they have already played earlier in the day. Since the teacher has asked for Grace's suggestion, should she accept it even though she feels the group would benefit more from a change of games? How can she avoid a similar situation next time?

3. What specific games might conceivably (a) develop motor poise and good posture, (b) quicken sense perceptions, and (c) develop habits of fair play and good sportsmanship?

SELECTED REFERENCES

Bancroft, Jessie H., *Games for Playground, Home and Gymnasium*, The Macmillan Co., New York, 1937 (revision).

Boettiger, Elizabeth F., *Children's Play, Indoors and Out*, E. P. Dutton and Co., New York, 1938.

Briggs, Dorothy B., *Kindergarten Book: Games, Rhythms, Songs*, Oliver Ditson Co., Theodore Presser Co. (distributors), Philadelphia, 1940.

Crowninshield, Ethel, *New Songs and Games*, The Boston Music Co., Boston, 1941.

Games Children Like, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D.C. No date given

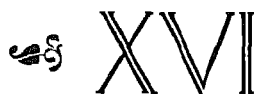
Garrison, Charlotte G.; Sheehy, Emma D; and Dalgliesh, Alice, *The Horace Mann Kindergarten for Five-Year-Old Children*, Bureau of Publications, Teachers College, Columbia University, New York, 1937.

Hamlin, Alice P., and Guessford, Margaret, *Singing Games for Children*, Willis Music Co., Cincinnati, 1941.

"Physical Education in the Kindergarten," *The Primary Manual*, Curriculum Bulletin 95, Cincinnati Public Schools, 1946.

Smith, Leonore R. (arranged by), *First Nursery Songs*, Garden City Publishing Co , Inc., Garden City, New York, 1945.

Wessells, Katherine T. (selected and arranged by) *The Golden Song Book*, Simon and Schuster, Inc., New York, 1945.

XVI

Relaxation and Rest

THE kindergarten, by providing rest periods and a program planned to give relaxation through change of activity, attempts to:

1. Establish a balance between activity and quiet.
2. Give the child a time of uninterrupted quiet.
3. Help the child to learn to enjoy quiet.
4. Teach the child how to relax.
5. Really rest the child.

Kinds of Relaxation. A distinction may be made between active and passive relaxation. Active relaxation results from a change of activity and is provided for in the kindergarten day by alternating periods of relatively quiet activity with periods in which the output of physical energy is conspicuous. For example, a discussion period may well be followed by a rhythms period, a work period by a library and story period; a free-play period by a science period, and so on. In this chapter we shall deal specifically with that time in the day when the children have an opportunity to experience, and we hope can learn to enjoy, quiet passivity or inactivity. We shall deal, that is, with the *rest period.*

Time. The rest period in the kindergarten is usually scheduled for the middle or the latter part of the session. In the morning it occurs most often about ten-thirty, and in the afternoon most often between two-thirty and two-forty-five. There are a few kindergartens in which the afternoon children have their rest period immediately upon arriving at school. This procedure is followed in order that these children may have rest early in the afternoon similar to the nap to which they have been accustomed at home.

R. K Headley—University of Minnesot

Preparing for a Sixty-Minute Rest in an All-Day Kindergarten

The rest period as observed in schools varies in length from five to twenty minutes. The average time given to rest is about ten minutes. Research in the kindergarten[1] reveals the fact that the longer the children rest (up to the limit of fifteen minutes) the more quiet they become. Not only do the children become more quiet, but from the beginning of the rest they tend to be more quiet and remain so throughout the longer period. Apparently if the children understand that the period is to be one of considerable length, they then really settle down to enjoy it. If, on the other hand, they think of it as just a time to lie down and then shortly bob up, they get little idea of really resting and relaxing.[2]

While the rest period is usually scheduled for a definite hour, yet kindergartens vary greatly in the kind of activity which immediately follows or precedes the period If there is a mid-morning lunch, milk, or orange juice, then the rest may well follow this period. From the point of view of exhaustion and needed relaxation, it might well follow a strenuous game or rhythm period. If it does follow the game or rhythm period, then the teacher must be sure that the children are not overheated when they settle down for their rest. Though more signs of fatigue are shown in the teacher-controlled periods than in other periods of the day, yet it would not be wise to have rest time follow immediately upon such a period because the fatigue which arises is the kind which needs as its antidote activity, not immobility.

Preparation for the Period. Before the children settle down to rest, the teacher must make sure that they have had every opportunity to make themselves physically comfortable. If there are toilet and drinking-fountain facilities in the kindergarten unit, then it may be assumed that the children have had an opportunity to make use of them. In such a setup, children are usually encouraged to go to the toilet and get their drinks during unorganized rather than the organized periods of the day. If there is no toilet in the room, then there

[1] Dawe, H. C., and Foster, J. C., "The Kindergarten Rest Period," *Childhood Education*, 11:268–270, March, 1935

[2] Observations from which the above deductions were made were limited to the mid-morning and mid-afternoon relaxation periods If the observations had been made on rest periods intended to be sleep periods, such as those provided for in an all-day kindergarten, then it would have been found that the first children to drop off to sleep usually do so about twenty minutes after they get onto their cots; others may drop off at varying times within the hour.

should be provision for groups of children to go to the toilet and get their drinks of water before they settle down for their rests.

The Setup. A darkened room is more conducive to rest and relaxation than a light room, and yet upon occasions it might be well not to darken the room for the rest period in order that the children may not come to feel that darkness is essential to rest and relaxation. All drafts and occasions for possible interruptions should be checked. The general atmosphere of the room should be conducive to rest. In some schools the children sit on chairs and merely rest their heads on the tables in front of them; in others they stretch out on rugs or rug substitutes, and in still others they lie on cots and cover themselves with blankets.

There seems to be no ideal way to rest in kindergarten. If the children could lie on cots, supposing that the cots could appear and disappear in some miraculous fashion, then that situation would approach the ideal. To date, however, no one has struck upon a device which will either provide the individual cots without tremendous cost or which will dispose of the cots in an economical fashion once they have been supplied. The cost and the difficulty of handling the cots makes their use practically prohibitive for most kindergartens.

When the children rest at the tables they of course do not get a chance to relax truly, and if the children are crowded together there is danger of infection from colds, etc., as the faces are close to each other and the children are all breathing against a common surface. About the most that can be said in favor of resting under such conditions is that the children will have a few minutes of uninterrupted quiet.

Many teachers have compromised between the cot and the table situation and have the children rest on the floor. If the children do rest on the floor, and on the whole this seems the most practical and feasible procedure, then they ought to have papers, linoleum pads, or, best of all, individual rag rugs on which to lie. The rugs or mats should be marked so that the children can tell on which side to lie and at which end to put their heads. For the children themselves the rug is apparently little more than an indication of space assigned to them. Without suggestion and help from the teacher, they will not see the rug as a means of keeping clean. They may carefully spread

the rug out on the floor and then walk across it with their dirty shoes.

For storage, the rugs should be folded lengthwise first, so that the part of the rug on which the head rests does not come in contact with the other parts of the rug. Ideally, each child should have his own rug.

If the room temperature is below 68, or if the room is drafty, it would be best to omit the rest entirely. Parents occasionally object to having their children lie on the floor, but if the windows and doors are weatherstripped, and if the kindergarten is above a dry basement or other room, there is little if any cause for their worry. As objective proof of the fact that drafts are not present, one might place a lighted candle on the floor and observe its unwavering flame. Sometimes a folded rug placed in front of a door which leads to the outside will be all that is necessary to alter the situation if the flame does waver.

Procedure. When the rest period is first introduced into the program it is often greeted by a few seemingly quite earnest objectors. For the first day or two it may be wise to suggest that these few sit quietly in chairs and observe the others. The teacher may suggest, in tone at least, that they will soon learn how to do it as well as the others.

For the first few times the teacher may find it less confusing if she calls the children by name to get their rugs or mats. Later they may be expected to remove their rugs from their lockers or obtain them from a pile without being called individually.

If a single light has been left on in the room, or if a single shade has been left up, the teacher may use either the light or the shade as a final signal. When everyone is comfortably settled, the light may be turned off or the shade drawn as an indication of the fact that rest time has really begun and that no more unnecessary moving about is to be expected. A few last whispered words will perhaps follow, and then a comfortable silence may be expected.

Usually the teacher remains seated during the period. Occasionally she will move into the vicinity of a restless child. Sometimes it will help the child to settle down if the teacher herself sits near him in a relaxed position. If the teacher walks nervously about or calls out to individual children during rest time, she is destroying the atmosphere of the period. She is also destroying this atmosphere if she attempts to

clean the room or to chat with her assistant. Research findings show that children seem to rest better when there is but one teacher in the room. An atmosphere of calm and quiet is *essential* to a real rest period.

Music is sometimes introduced into the period. If so, it is better to limit its use to a certain portion of the time only. Either the music may be played at the beginning to help the children get into a calm, quiet mood, or it may be played after the children have settled down so that they may have something pleasant and quieting to enjoy while they rest If music is played throughout the period, it frequently becomes merely a noise to cover existing commotion.

At the close of the rest period the children may all get up and put their mats or rugs away at one time, or they may do so as individuals. If the children are called individually, the teacher usually makes it clear to them that she is calling *first* the children who have the appearance of being completely relaxed. She explains that it does not take so long to rest if all parts of the body—head, legs, feet, arms, hands, and fingers—are resting at the same time.

When the children are called as individuals, then the activity which follows the rest period ought to be one which may be begun before all the group has assembled. For example, the children might have time following rest to look at books, or they might engage in some game such as "Mother Kitty."* Incidentally, if the rest is followed by such periods as these, then the children who have failed to relax will do so in order to join the group soon. The teacher must guard against building up the idea that rest is a punishment. If introduced in the right way and in the right spirit, the child can learn to think of the rest period as a time of undisturbed freedom, a time when he is relieved of all responsibility either to the group or to any individual.

Teaching the Child to Relax. Some children find it much more difficult to relax than do others. A rest period in which the children hold themselves perfectly still by tension may give the effect of a quiet, calm period, but it does not do for the children that which it is supposed to do. If the children are really to profit by the rest, they must learn to relax. Learning to relax is not an easy thing for some children.

* See reference, p 273.

Sometimes in order to help the children to sense the feeling of relaxation, the teacher asks them to stretch their arms and then to push up as hard as they can push into the air. Then she asks them to let their arms drop to their sides or wherever they chance to fall. This gives the children some notion of how it feels to release the control of their muscles.

Occasionally the teacher moves slowly about the group as the children are resting. If she sees a child who looks particularly comfortable, she lifts his arm or foot to see if his muscles are really relaxed. She explains to the children that if the parts of the body are completely relaxed, then she can do with them exactly what she chooses without feeling any pull or tightening of the muscles. She trys to persuade the children that they don't even need to think about their arms, legs, feet, etc., for if they are really resting they will stay just where they are until the teacher or someone else moves them. One of the best ways to give the children the idea of complete lack of willed control of the muscles is to demonstrate the way in which a rag doll just drops her legs and arms when they are lifted and doesn't move them again until somebody moves them for her. The doll to be used for demonstration purposes must be a very limp creature. She may be placed on a table or a board where the children can observe with ease. After such a demonstration, the teacher may ask all those who think they can relax as the doll does to try resting again. One such demonstration or at the most two during the semester ought to suffice.

Positions Most Conducive to Rest. The tendency in kindergarten procedure is to expect the children to rest on their backs. It is probably true that if the individual lies on his back the maximum number of muscles can be relaxed, and yet there are figures which show that the children who rest on their stomach or side are throughout the rest period more quiet and apparently more relaxed.* People vary in the position which they naturally take for sleeping; for those children who rest naturally on their backs, it is well to encourage that position; but for those children who have formed, from infancy perhaps, the habit of resting and sleeping on their side or stomach, to change the position and hold the changed position will result in an output of effort which will defeat the purpose of the rest period.

* See footnote reference, p. 281.

From the social point of view it is easier for the teacher to conduct a quiet rest period if the children are lying on their backs, for when they are in this position they are looking at the ceiling and thus many distractions are outside the range of vision. Distractions are also shut out if the children are asked to close their eyes. However, to ask a child to close his eyes while lying on the floor with some thirty or forty other children is asking a good deal in the way of self-surrender. From the point of view of actually resting and relaxing, children can rest equally well with their eyes opened or closed. In fact, some children have been known to go to sleep before they closed their eyes.

Sleep in the Rest Period. In the short kindergarten rest time, it is unusual to have a child really go to sleep. If a child does chance to fall asleep while he is resting, it is well to waken him when the others get up so that he will not feel embarrassed when he wakens to find that the others are all up and engaged in another activity. If the child does not waken easily, then a group meeting may be called so that the situation may be explained and talked over with the other children. If they realize that the child is tired and probably really in need of rest, they will be more sympathetic and will be willing to engage in some quiet activities so that the child may rest longer. If the child wakens to find the group sympathetic with him he will probably not resent not having been called nor will he be embarrassed about having fallen asleep.

In case a child frequently falls asleep during rest time, the teacher should make it a point to discuss the situation with the mother of the child. It may be that the child needs some medical attention or it may simply mean that the child is not getting enough sleep at night.

Incidental Rest Periods. Resting need not be limited to the one period scheduled in the program. At any time during the day when undue fatigue is shown by the loss of emotional control, by the constant use of high-pitched, tense voices, by the presence of raucous laughter, or by signs of inability to hold one's self to a task, then a period of rest may profitably be introduced into the program. It may be that individual children only will need this extra rest; but occasions might conceivably arise when the whole group would profit by a second period of rest and composure.

The Extended Rest in the All-Day Kindergarten. In those relatively few schools in which the children spend the entire kindergarten day at school—that is, from eight-thirty in the morning until three-thirty or later—it is customary to include an extended rest period in the afternoon program. In some schools a special rest room is provided, and in others the cots must be set up and made up daily in the regular kindergarten room. If the cots must be set up and taken down daily, the children may be expected to help with the undertaking. The cots are spaced sufficiently far apart so that outstretched arms and legs cannot easily make contacts with other cots. The blankets are put on the beds in such a fashion that the head of one cot alternates with the foot of the cot paralleling it.

The afternoon rest period follows as directly after luncheon as possible, and is approximately sixty minutes in length. If there are some children who seem to need extra rest, they remain on their cots after the others get up.

During rest time, the children are encouraged to have a pleasant time with their own thoughts; there is no particular emphasis placed on sleep, though in many kindergartens a written record is kept of the time the child gets into bed, the time he falls asleep, and the time he wakens or is called. Boys seem to sleep more frequently than girls.[1] It is unusual to have the same child fall asleep on any five consecutive days, and it almost never happens that the entire group sleeps on any one day.

SUMMARY

The kindergarten program provides opportunities for both active and passive relaxation. Active relaxation is achieved by alternating relatively quiet and more strenuous activities; passive relaxation, through the planned rest period. In any rest period there should be an atmosphere distinctly conducive to rest. The children may rest sitting at tables, or lying on rugs or on cots The rest on rugs seems most practical for the 10- or 15-minute period of the morning or the afternoon. The children very seldom sleep at this time. In the extended rest period included in the all-day kindergarten programs, cots are set up. From one third to two thirds of the five-year-olds may be expected to go to sleep in the 60-minute rest period.

[1] Gesell, Arnold, and Ilg, Frances L , *Child From Five to Ten*, (p 74), Harper and Brothers, New York, 1946

QUESTIONS AND PROBLEMS

1. What is the distinction between active and passive relaxation?
2. What is specifically meant by the statement that "before resting, the teacher must be sure that the children have had an opportunity to make themselves physically comfortable?"
3. In one school, the kindergarten children are rewarded by being allowed to skip the rest period on the days when they behave particularly well; in another, the first-grade children complained because they had no regular rest period. What in all probability were the characteristics of the kindergarten teachers in the two schools?
4. Why should not the rest period and the story period be combined, by having the teacher tell stories while the children lie quietly on the floor?
5. What kind of period might best follow the rest period?

SELECTED REFERENCES

Blatz, William E., *Understanding the Young Child*, William Morrow and Co., 1944.

Faegre, Marion L., and others, *Your Child from One to Six*, Federal Security Agency, Social Security Administration, United States Children's Bureau, 1945 (revision). Publication No. 30

Fuller, Elizabeth M., and others, "Practices and Resources," *Forty-sixth Yearbook, Part II; Early Childhood Education*, National Society for the Study of Education, Chicago, 1947.

Jersild, Arthur, *Child Psychology*, Prentice-Hall Inc., New York, 1945 (revision).

"The Kindergarten Rest Period," *Portfolio for Kindergarten Teachers*, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D.C., 1945.

Leonard, Edith M.; Miles, Lillian E.; and Van der Kar, Catherine S., *The Child at Home and School*, American Book Co., New York, 1942.

Updegraff, Ruth, *et al.*, *Practice in Preschool Education*, McGraw-Hill Book Co , New York, 1938.

XVIII

Language in the Kindergarten

DURING many of the periods and activities of the day, the kindergarten attempts to give the children opportunities to:

1. Clarify their thoughts through oral expression.
2. Acquire an ever larger and more meaningful vocabulary.
3. Acquire correct oral-language habits: correct grammar, clear enunciation, careful pronunciation, pleasing voice.
4. Develop the ability to present ideas and to listen to the presentation of ideas.
5. Acquire or preserve spontaneity of speech.
6. Share in a vicarious fashion the experiences of others in the group.
7. Appreciate the significance of both spoken and written words.

One cannot with any fairness speak of a language "period" in the kindergarten. To the credit of most kindergartens it may be said that throughout the daily program abundant opportunity is offered for practice in oral expression. The children are encouraged to converse informally in a wholesome fashion, to organize and present their ideas verbally to the group, to listen attentively to the ideas presented by others, to engage in the conversational give-and-take of organized social periods, to dramatize, tell, and originate stories, to interpret pictures, to dictate letters and reports summarizing group experiences, and to make up jingles, rhymes, and riddles.

Conversation with Individuals. During the free-play period and the work period there is always much opportunity for conversation. When it does not interfere with one's own efficiency or with the pleasure and efficiency of others, conversation is not only permitted, but encouraged. Needless to say, where five-year-old children are concerned, little encouragement is required. Sometimes it seems that the five-

year-old does all his thinking aloud. Probably there is a good deal of truth in the idea, too, for as the child talks he really does clarify and formulate his ideas.[1]

In these periods the child not only converses with other children, but he also has a chance to converse as "man to man" with the teacher. In talking with the children the teacher will do well not to simplify her vocabulary. If on the contrary she is careful to use synonyms or explanatory phrases, she will do much to help the child broaden his own vocabulary. It is sometimes amazing to note with what ease children adopt new words and use them correctly if the meaning is inherent in the context. Two children and a teacher sat quietly observing some Japanese turtles crawling over the sand in a fish bowl. One of the children said, "I would like to pick up those turtles." And the other child added, "Oh, no! They might hurt you!" The teacher entered the situation and the conversation at this point, and as an experiment in language she said, "Oh, really, they are perfectly innocuous." She repeated the statement and added a synonym for the new word, as she picked a turtle out of the bowl. "See they really are perfectly innocuous, perfectly harmless. Their claws do tickle one's fingers a bit, but that is about all they can possibly do to one. Really they're just as innocuous as can be." She replaced the turtle, and with that all three left the table. A day or two later, one of the two children was heard saying to a third child, "I'm not afraid to pick up that turtle. He's perfectly 'nocuous. He can't hurt you. He only tickles you." The five-year-old has an inordinate interest in new words, and he will repeat almost any he hears. For this reason it is an especially good plan for the kindergarten teacher to make a point of using a wide and colorful vocabulary We will grant that the word "innocuous" is neither colorful nor is it a word which is essential to a five-year-old's vocabulary. Its introduction in the above experiment, however, does serve to show that children are or can be tuned to hearing new words. Let's hope that in normal conversation the teacher's vocabulary would not be so stilted!

In the informal kindergarten conversations throughout the year, we find, or should find, a steady development in the choice of words,

[1] Pyles, Marjorie K., "Verbalization as a Factor in Learning," *Child Development*, 3:108–13, June, 1932.

in the length and complexity of sentences, and in the adequacy and clarity of expression.

The many dramatic-play situations which arise in the free-play period offer excellent opportunity for experimenting with unusual words. Sometimes the words used are taken directly from stories, but more often than not they are simply words which the children have heard grown-ups use frequently. Such words and phrases as "unconscionable," "exasperating," "splendid," "delicious," "perfectly charming" may enter into a bit of dramatic play when they would never enter easily into the five-year-old's ordinary conversation.

Unfortunately, undesirable as well as desirable words find their way into the conversation of kindergarten children! It is odd to note, however, how quickly the children learn to use words which meet with approval and to discard, or at least reserve for other occasions, the undesirable vocabulary.

Presenting Ideas Orally to the Group and Listening Attentively to Others. Since reporting an experience in words alone is much more difficult than showing and describing an object, first attempts at speaking before the group are often made in connection with the displaying of articles or treasures brought from home. While in the beginning of the year the children are encouraged to bring and exhibit to the group almost any sort of article, later they are urged to bring to the attention of the group chiefly those books, toys, or items of interest which have a direct bearing upon the kindergarten interest of the day or week. It is often surprising to note the discernment with which they come to select material to be presented. When, for example, the post office is the center of interest in the kindergarten, the teacher may expect the more alert or older children to bring in such things as stamps, envelopes, models and pictures of mail planes, mail trucks, and mail boats, stories about the mailman, and newspaper comments about mail happenings.

The discussion of work which has been accomplished, or the laying of plans for the coming work period, offer excellent opportunities for the children to present ideas orally to the group. Sometimes the situation resolves itself into an open discussion with various members of the group waiting their turn to express themselves At other times

individuals may be called upon to tell of their own achievement or outline their plans for work. During the game period a child may have a new game or a new version of an old game which he would like to have the children play. The obvious necessity for clear understanding of the rules or plan of the game encourages the child to speak clearly and to the point, and encourages the listeners to pay close attention.

Conversational Give-and-Take of the Organized Social Period. Probably the best setting possible for conversational give-and-take is "over the teacups." The kindergarten's substitute for this is its luncheon or "snack" period. In some kindergartens milk, in others orange juice, and in still others only water is served. Regardless of the occasion for getting the children together in groups about the table or tables, the period is one which is thoroughly enjoyed if the right spirit of leisurely interchange of ideas is encouraged. The spirit of the period has been caught perfectly by the small boy who upon finishing his orange juice once said, "All right now, let's visit."

A fine opportunity is offered at such a time for building up social courtesies in the way of both speaking and listening. The subjects which may be introduced are almost innumerable. The following is only a hit-and-miss sampling of subjects, but it will give some notion of the many, many subjects which will prove interesting for conversational consideration.

Pets of all kinds	Moon	Vacation experiences	Circus
Flowers	Stars	Excursions made by groups	Movies
Seeds	Sun		Radio programs
Birds	Ice	Boats	Milk
Butterflies	Water	Trains	Foods
Bees	Rain	Steam shovels	Doctors
Cocoons	Frost	Fire engines	Nurses
Polliwogs	Snow	Airplanes	Birthdays
Turtles	Dew	Homes	Holidays, etc.

If there is a lull in the conversation, or if the conversation seems to be degenerating into idle, foolish talk, the teacher must be ready to save the day by presenting new and vital subject matter. Always the teacher must have in mind some worth-while and interesting topic which she may introduce if necessity arises; but it is well to let this period be guided pretty much by the general type of conversation.

Just as grown-ups draw on their past experience and past reading for their social conversation, so may the children be expected to do. The sharing of experiences can lead to the disseminating of a tremendous amount of information. One day while a group of children were sitting about over their orange juice, a small boy ventured the remark that he was going to Duluth for his vacation. A second child immediately picked up the remark and said, "Oh, Duluth! I've been there. When you go there you will see great big boats. And you will see a bridge there that opens right up in the middle." A further discussion of the bridge followed. Then the teacher asked the second child if he had seen the car that takes the people up the steep hill. "Sure," said the little boy; "first my daddy and I went up in a car and then when that car came down we came down and when we were coming down in that car my mother and my sister were going up in the other." A discussion then followed of the pulley system used. Since the interest was still high in cars which could go up and down steep hills, the teacher told of her experience of riding up to the top of a mountain peak in the Italian Alps on a cable car.

Reading. During the library and story period (see Chapter XII) there is much opportunity for oral expression. The children often "comment" audibly as they turn the book pages. Frequently they pretend to read a story aloud to themselves and sometimes their "reading" is done for the benefit of an audience of three or four children.

Dramatization. In dramatizing stories, the children not only repeat portions of the text of the story but they often find it necessary to use words to replace some of the dramatic action. A small girl who was "Goldilocks" once met the situation very well with words. She sat in the big chair, and the middle-sized chair, and made the fitting remarks. But when she found herself seated in the small chair, she apparently realized that the chair was not going to break as the story suggested. A look of blank despair passed over her face. Finally she smiled, rose from the chair, turned it over and said, "Dear me, this chair is broken all to pieces."

Make-Up Stories. The original story gives the child unlimited opportunity to play and experiment orally with ideas. The kindergarten

child who comes to the front to tell a "make-up" story usually has little or no idea of what he is going to say before he opens his mouth and begins to talk. Just as there is likely to be at least one child with quite outstanding musical or artistic ability in nearly every large group of kindergarten children, so there is likely to be one individual who has outstanding storytelling ability. With the artist storyteller to give the children inspiration, many children will be eager to try to spin tales. Sometimes these tales which the children spin are really worthy of preservation. Usually they have in them elements of stories which the children have heard before; but the naïveté and spontaneity of the language and construction used often gives them the charm of old folk tales. The following is a tale told by a kindergarten child possessing marked storytelling ability.

John came to the front of the group, smiled at his audience, waited for them to settle themselves comfortably, and then began: "Once upon a time—" A long pause followed. As he gazed about the room, his eyes lighted on a blackboard picture of a huge horse, a small wagon, and a small boy, which had been drawn that very morning by a kindergarten child. The story continued ". . . there was a little boy, and he had a big horse and a little wagon. The little boy got in the wagon and said 'Giddy-ap' to the horse. The horse galloped and galloped and galloped, right to a big forest. Then he galloped and galloped and galloped right through the big forest. When he got on the other side of the forest, the little boy said, 'Turn around, horsey, turn around,' but the horse wouldn't turn around. He galloped and galloped and galloped until he came to the ocean. Then the little boy put on his bathing suit and went for a swim. The horse went for a swim, too. Finally the little boy got into his wagon and he said 'Giddy-ap' to the horse. The horse galloped and galloped and galloped right back to the forest. It was getting dark. In the forest they saw a light. It was the robbers' house. The robbers took the little boy's horse and wagon, and the little boy didn't know what to do; but finally he gave the robbers some money and the robbers gave him another horse and wagon. The little boy got into the wagon and he said 'Giddy-ap' to the horse. The horse galloped and galloped and galloped right through the forest and right back to the little boy's house. And then the little boy was back home again and that's all."

Dream Stories. The telling of dream stories offers some children just the opportunity they need for unleashing their imaginations. The really imaginative child will spin his tale almost indefinitely; but the practical, stolid child, even in these stories which suggest no form or bounds, will cling tenaciously to known forms The following dictated by a five-year-old is an illustration of this last point:

TWO GOATS

Once upon a time two goats went into the woods. They met a rabbit. The rabbit told them to have a race. They all got a line. Then they started. The rabbit thought he would win. (It's something like the story in a book but not just the same—The Hare and the Turtle.) He got tired on the road and fell asleep. The goats went right past him. And when he awoke they were way up nearly to the goal and he ran as fast as he could. He was just as near as they were when they were at the goal.

Sometimes in the dream stories we get an insight into the child's wishes which is most revealing. The story that follows was dictated by a very plain little girl whose mother always dressed her in "just right" but rather severe clothes. And behold! See what a lovely fairylike creature she is in her dreams.

A FAIRY

I dreamed once that I was a fairy. I flew through the sky and no one ever saw me. And the blue sky was so blue that it just matched my dress, when I was a fairy. Then the snow began to fall and my dress turned whiter and whiter as long as the white winter snow did fall. And in the wind the treetops were dancing and dancing. But then the sun began to shine and, do you know, my dress got bluer and bluer again. And the sun got so bright that my dress turned yellow.

Once I had a beautifuler dress than anything. And it was trimmed with lace and it was all full of ruffles and there was a wreath of roses all round the neck. And it had real silvery trimming around the neck, too. And I often put it on when I go to parties and all the people do ask for me. And I had some beautiful shoes on, too; and you never, never saw such pretty ones in your whole life. And that's all.

Making up Jingles, Poems, and Riddles. Just the simple fun of playing with words and building up patterns in the way of jingles and rhymes gives the child much practice in oral expression and also affords much

satisfaction. Jingles and rhymes are often built on an already familiar pattern. One little girl, for example, played for several days with the pattern found in the song "Who Are You?"*

Her product was:

> Oh, Tweedle-dum and Tweedle-dee,
> Oh, Tweedle-dum and Tweedle-dee,
> Come over to my house today,
> Please come and play.

Children's poetry—and when we speak of children's poetry in this sense we usually mean the child's poetical ideas and not his complete verse—is often worth recording—if not for the satisfaction which it may bring to other children, at least for the newness and freshness that it may bring to the adult world. When a five-year-old can summarize his feeling upon awakening to a world covered over with newly fallen snow in this fashion, "Oh, Daddy, doesn't it seem just like God's hand stretched out over all the world?" then surely he has much to add to the adult's thinking.

Making up riddles, having them recorded, and then read back to the group is an experience which helps the children both to express themselves to the point and to have an appreciation of the written word. Riddles may be made up about any number of things, but in order to help the children express themselves pointedly it is well to limit the subject matter on any given day. For example, one day the children may make up riddles about animals, another day about toys, another about birds, and so on. The children sometimes make up riddles about pictures they have drawn. Then when the children fail to guess the riddle when it is read to them, they may look at the picture for their answer. Some examples of kindergarten riddles about birds and animals follow:

BLUEBIRD

> I have blue on my back
> And my breast is darkish orange;
> I build my nest in a hole in the tree.
> What am I?

ZEBRA

> I am striped, black and white.
> I have a black nose.

* See reference, p. 231.

I live in the jungle.
I can gallop and kick.
I eat grass.
What am I?

Retelling Stories. The children enjoy retelling not only the stories which they have heard in the kindergarten, but also stories which they have heard at home, over the radio, or at parties Sometimes chance remarks or happenings of the day remind the children of stories they have heard. Such stories are well saved for or repeated at the story-telling time.

Interpreting Pictures. To hold a picture before a group of five-year-old children and say, "What is this picture about?" or "What is this a picture of?" will usually result in an enumeration of the objects seen in the picture or perhaps in a phrase or two about the action in the picture. If, on the other hand, the children are presented with a series of pictures for which there is no text, they will be eager to make up a story to go with the pictures.

Picture books with texts in a foreign language, such as *L'été à la ferme et à la basse-cour, La Giornata di Titi* and *Etwas von den Wurzelkindern,* and picture books with no text at all such as *What Whiskers Did** are excellent vehicles for original stories based upon a series of pictures. The English text of *Peregrin and the Goldfish,* Dalgliesh, was thus devised by a group of children and their teacher. Still another source of stimulation for original stories is found in certain ten-cent picture books whose illustrations are superior to the text. The kindergarten child is not too young to appreciate the fact that not all books are equally good, and while as a general thing the school tries to discourage any mutilation of books, it is quite permissible in these cheap books to write a new story and paste it over the old text.

Functional Written Language. Letters or reports describing interesting excursions and experiences may be sent to absent teachers or children. Often during the kindergarten year occasions arise for sending dictated invitations, business and "thank you" notes.

When letter writing is first proposed to the children, the usual response is, "But we can't write." An interesting discussion often fol-

* See reference 20, p. 218.

lows as to how a person who cannot write might send messages to an individual at some distance. Children in this modern age are apt to propose telephoning, telegraphing, sending radio messages, etc. When the teacher brings the discussion back to the possibility of sending the message on paper, some child will doubtless suggest the possibility of drawing pictures. A discussion might then follow of the various things one would want to include in the letter. The teacher may volunteer to write down the ideas or to write down what the children would like to say about their pictures. If the teacher writes down the message in longhand and then has the letter typed, the children can get some appreciation of the two kinds of writing. The first letters to be dictated without the use of pictures are usually very brief; the later ones are often quite lengthy, informational, and newsy affairs. While, of course, the teacher may present leading questions in order to bring the thinking to a point, yet if the letter is to show spontaneity and originality, she must not let herself fall into a habit of questioning and requestioning until she gets some exact form of response. It is well to discuss desirable substitutes for poor English forms and to encourage the use of a variety of words, but it is not desirable to have the children express themselves in perfect English.

The following examples give some notion of the types of style and subject matter of kindergarten children's letters and reports:

Dear Mr. B———,

Can we please have the rooster and the chicken back? We might be able to keep them in the squirrel cage or in our barn or we might make a chicken house.

We don't want them forever. We want them for about three days.

When you come with the chickens we will say "thank you" for bringing them. We will help you with them

Sincerely,
The Kindergarten Children

Dear Dr. H———,

We have been thinking about honeybees all spring. Will they sting us if they get out of their hive and fly in the room instead of outside?

We want honeybees to make honey for us.

Have you any honeybees? Could we have some bees, please, sir?

Would you please teach us how to take care of honeybees?

Please write a letter back to us if you have any honeybees for us or not.

We could come after the bees.

Thank you!

Yours truly,
The University Kindergarten Children

Dear Miss B———,

We have your card of the soldiers of Buckingham Palace. That was a nice card you sent.

The chickens are getting fatter than they were. The baby chickens can eat big corn. We can put them over the fence now and they are learning to fly.

We made a boat out of blocks. We have a smokestack on the boat.

We gave away our turtles.

We have flowers in our garden. The squash vines are growing big.

We ate lettuce sandwiches down by the river. We ate carrot sandwiches on the knoll on the campus.

Have you forgotten about the book that I gave you? (Bob)

Truly yours,
The Kindergarten Children

JEAN'S FIRE

Jean had a fire in her roof. Oh! it was terrible. Jean's aunt's housekeeper came in the door hollering, "Fire! Fire! Fire!" Jean's daddy said, "Don't make so much noise, we'll call the fire department."

The neighbors and the students came to the fire. The fire department came. The firemen had to knock a hole in the wall. They put the hose through the hole. The stairway got soaking wet. The firemen went up the ladder and squirted the hose. P—lush, P—lush, Plush. The fire went out. The firemen went away. Now the roof is covered with tarpaper and canvas.

A TRIP TO THE FIRE-STATION*

When we had our meeting in the kindergarten, Jean told the children and Miss Smith all about the fire. Miss Smith called the fire station to see if we could come to see the fire barn. The fireman said, "Did you wish to report a fire?" Miss Smith said, "No, we want to come to see the fire barn." The fireman said, "Oh, is that it? All right, come along any time as soon as you want to."

We stood in a line and walked to the fire station.

When we went in the fire barn a dog said, "Bow-wow, bow-wow."

* This account was dictated by the children late in the school year. Many of these children were six chronologically and some seven and eight mentally.

He was sitting in the seat of the hook-and-ladder truck. Jim put on the fireman's hat. Richard put on the fireman's boots. The boots were too big and too heavy. He almost fell over. John put on the fireman's boots. He walked a little. Some children got on the fire truck. Marnie rang the bell. Some children got on the running board of the truck and some got on the back. John pretended he was driving.

The firemen showed us their fire-alarm bell, they showed us their signal board. We saw a fireman slide down the pole.

We went upstairs. We saw the open hole where the firemen slide down the pole. We saw a man dress up fast in his "hitch pants" and boots. Then the fire bell rang. Margaret was scared and covered up her ears. The fireman said, "Fire, stand back, everybody!" Then he said, "Never mind, there's no fire." We saw the beds with the covers and the mattresses turned over. The firemen sleep upstairs. We saw the big bell that wakes the firemen at night. The bell was about eighteen inches across.

We came downstairs. The firemen lifted the children up a little way into the air and the children slid down the pole.

We saw the kitchen.

We found our partners and walked back to the kindergarten. It was a very windy day.

Functional Oral Language. If the teacher is careful to use language in such a way that the child needs to listen to the whole statement before he has all his facts, then she will be encouraging the child to listen with care to the spoken words. All too frequently children know or think they know what we are going to say before we have finished our statements, so they simply stop listening. The mother or teacher who says the same thing over and over or who says the same thing in the same words every time is, in practice, teaching the child to ignore the importance and function of words. On the other hand, if, for example, the teacher says, "Betsy, would you walk over to the science table and bring to us the magnifying glass with the green frame, the one nearest the salt crystals?" Betsy will have a large order to fill. But if, on Betsy's return, the teacher makes a comment to the group to the effect that Betsy did remarkably well to get every single word in the request, and if she then further points out that Betsy *walked* over, Betsy brought the magnifying glass with the *green frame* and that she brought the one nearest the salt crystals and not nearest the stones, she will be helping the group to appreciate the function of words.

The group's appreciation of the function of words can be further stimulated by such a statement as, "This will be a turn for anyone who is wearing brown oxfords, who lives in The Grove, and who painted a picture this morning." Or, "Let's have all the children who come from across the river and who have brought seeds for the garden sit at the round table." A grandmother observing in a kindergarten once said, "I just don't understand it. Tommy seems to listen and fairly hang on every word the teacher speaks. At home his mother talks and talks and he never pays the slightest attention." Could it not be that all of us upon occasions fall into the habit of forgetting that words should be functional?

Colorful Language in Everyday Living. As grown-ups we often come to have very stereotyped patterns of speech. We say, for example, "It's as black as pitch;" or "It's as cold as ice;" etc. The five-year-old whose patterns are not so stereotyped says, "It's as black as the inside of a furnace;" "It's as black as burnt matches;" "It's as black as inside a rhinoceros;" or "It's as cold as an attic;" "It's as cold as inside a refrigerator;" "It's as cold as up where Santa Claus comes from." As further illustration of the refreshing quality of children's speech, read the brief but colorful samplings below:

One child, observing the foam on the turbulent, churning waters of a dam said, "Oh look, look. See all the 'soaps' on the water."

Another child, looking meditatively at a crescent-shaped planting in a formal garden, said, "Hm! I guess the little moon must be buried there."

And still another child in discussing rainbows with his teacher made this summarizing statement, "Yes, the rain drops are just like a thousand and thousand prisms in the sky."

Specific Techniques for Raising the Standards of Oral English in the Kindergarten. Always the teacher must keep in mind the fact that her own use of English is one of the greatest factors in improving the language used by the children. Through her example she can do much to help the children to appreciate and attempt to use quiet, well-modulated voices, to speak with clarity, to speak to the point, to speak with ease and fluency, to enunciate carefully, to use well-chosen words, to eliminate slang, and to use acceptable grammar.

When a child speaks before the group he may be encouraged to

make sure that the group is ready to listen before he begins to speak. He should learn that in order to hold the attention of the group, he needs to present his ideas directly, to look at the group, rather than at the teacher, and to speak clearly and distinctly.

In the child's first attempts to express his ideas to the group, the teacher must keep in mind that the expressing of the idea is much more important than the way in which it is expressed. Grammar is to language what technique is to art. It is necessary to a perfect product; but it is not essential to the idea and it is cramping in style to stress it too much. Whenever corrections of form or pronunciation will not disturb the flow of the child's thought, the teacher must be ready to help the children acquire correct grammatical usage Such instruction is, of course, given not by citing rules or insisting upon the child's repeating the preferred form, but by presenting informally the correct expression. If, for example, the child says, "Yesterday I seen a robin," the teacher may come back immediately with, "Yesterday I saw a robin, too," and then if that child or the next child continues to use "I seen" the teacher may well ask if he does not mean that "he saw a robin."

To give the child enough in the way of experience so that he really has something about which to speak and to set the stage so that he has an audience, either an individual or a group, these two things alone will do much to catch and cherish the spontaneity of the five-year-old's language. Example and substitution will help to produce acceptable grammar.

SUMMARY

Throughout the total day, rest period excepted, the kindergarten affords opportunities for the child to practice and perfect his language. The child's vocabulary is enlarged and his meanings are clarified through both speaking and listening. He talks with the teachers and his friends, he presents ideas to the group, he listens to the ideas of others. He tells original stories, he makes up rhymes and jingles, he retells stories, he interprets pictures, and he sometimes has opportunities to create new text material for books already written. He comes to appreciate the function of words both through the letters and reports dictated by the group and through the teacher's own thoughtful use of spoken words. The colorful and refreshing quality

of the kindergarten child's vocabulary is something to be cherished. Grammar is necessary to a product perfect in form; but it is cramping to both thought and expression to stress it too much. The kindergarten teacher will do well to remember that the most important factor in improving the English of the children is her own use of good English. Through example and substitution, much can be done to help the child on his way to using acceptable grammatical forms.

QUESTIONS AND PROBLEMS

1. Visit a kindergarten and record any words, phrases, or sentences which seem particularly colorful and refreshing.
2. Try to make up a dream story of your own. Are you of the practical, stolid type, or are you of the imaginative type?
3. Listen carefully to the vocabulary used by a kindergarten teacher. Does she make any effort to help the children increase their vocabularies? How?
4. Does the teacher ever direct the attention of the group to the function of words? How?
5. Note any instances in which a child (1) attempts to incorporate new words into his own vocabulary, (2) plays with rhyming words, (3) criticizes others for mispronunciations, (4) inserts or omits sounds in spoken words, (5) inquires about the meaning of words or ideas.

SELECTED REFERENCES

Baruch, Dorothy, *Parents and Children Go to School*, Scott, Foresman and Co , Chicago, 1939.

Gesell, Arnold, and Ilg, Frances L., *The Child from Five to Ten*, Harper and Brothers, New York, 1946.

Gesell, Arnold, and others, *The First Five Years of Life*, Harper and Brothers, New York, 1940.

Harrison, Lucile, *Reading Readiness*, Houghton Mifflin Co., Boston, 1936.

Lambert, Clara, *School's Out*, Harper and Brothers, New York, 1944.

Leonard, Edith M.; Miles, Lillian E ; and Van der Kar, Catherine S., *The Child at Home and School*, American Book Co., New York, 1942.

Minor, Ruby, *Early Childhood Education*, D. Appleton-Century Co., New York, 1937.

Updegraff, Ruth, et al., *Practice in Preschool Education*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1938.

Natural and Social Science in the Kindergarten

WHILE the kindergarten does not stress the acquisition of knowledge, children of five are constantly learning, constantly increasing their store of information. They are keenly alert to their environment and are quick to absorb new ideas and new knowledge. It is the kindergarten teacher's responsibility to determine whether the information which the children gain while they are under her guidance is worth while, is inconsequential, erroneous, or is actually harmful.

We can divide the learning of the world roughly into literature, arts, and science. There is no one age or stage of development at which we begin to learn any one of these. Almost from birth, the child is exposed to all three classes of learning. The kindergarten merely carries the child a step further in his acquaintance with these broad fields of knowledge. In Chapters XII and XVII is discussed the language work which the kindergarten offers to its children; in Chapters V and X will be found some suggestions of the kindergarten approach to the arts; in the present chapter, there will be presented the kindergarten level of science.

Sciences may be roughly divided into the natural and the social sciences, that is, into the group of sciences concerned with objects and phenomena of the physical world, and the group concerned with human affairs, with, as Beard puts it[1] "the ideas, opinions, beliefs, activities, interest, purposes, organizations, associations, and relations of human beings." The child of five is enormously interested in the world about him, and during his brief years he has had considerable contact with natural as well as with social science. To be sure, he

[1] Beard, C. A., *The Nature of the Social Sciences*, Charles Scribner's Sons, New York, 1934, p. 3

hasn't thought of it as science, and we haven't compartmentalized and labeled specific experiences as science experiences. Yet it is certainly true that every child has been aware in one way or another of such physical forces as gravity, motion, heat, light, sound, etc. Every child has had some experience with plant and animal life, and, of course, every child has had contacts with people. There is no sharp division between natural science and social science. All science has to do, first, with known facts; second, with the interrelatedness of known facts; and third, with the establishing of new or previously unknown facts. All normal children busy themselves with collecting facts and establishing an interrelatedness of known facts. Children are possessed with an interest in and an essentially scientific curiosity about their environment.

Science in the kindergarten is not something extraneous, something dragged into the curriculum. Science is part of everyday living—of everyday experiencing. When the kindergarten child learns that he can stop his tricycle more quickly when he is going slowly than when he is going fast, he is establishing a fact which in its interrelatedness to other facts will, we hope, help him later to understand why certain traffic laws must be respected.

To have worth-while science experiences in the kindergarten it is essential that the teacher herself be "science-minded." Only the "science-minded" teacher will be alert to the many opportunities in daily living which will help the children to establish facts and appreciate the interrelatedness of facts. Interrelatedness is best appreciated if a problem can be reduced to such a simple form that deductions can be made through controlled observations. The teacher who helps thirty-pound Betsy and forty-five-pound Jean figure out a way in which they can have a satisfactory teeter-totter experience; or the teacher who discourages the eating of snow by setting up an experiment in which the children observe the residue of soot and sediment left from melting the "pure white" snow which they themselves have packed into a crystal bowl—these teachers will be helping children to establish new facts through observing the interrelatedness of known facts.

How Much Science Should We Have in the Kindergarten? There can be no hard and fast rules set up as to how much science there

Gross—State College, Cape Girardeau, Mo.

Inquiring Minds Are Eager for Information.

shall be in the kindergarten. The amount and the kind of science experience and information must be adapted to the needs of the children. To make an extensive study of fulcrums and levers at the kindergarten level would obviously seem absurd; and yet for the child to know that a large screw driver can be used to pry up a board which he has accidentally nailed to the workbench would seem desirable knowledge indeed. To make an extensive study of the effect of temperature changes on liquids would certainly be ridiculous at the kindergarten level; and yet, if your kindergarten is near a waterfront where the water freezes in the late fall, then it would be distinctly desirable to set up an experiment which would show that at thirty degrees and slightly lower, water will freeze over, but it will not support anything comparable to the weight of a child.

The background of the types of science experience will vary tremendously from one group to another. For example, a group of rural children might know a great deal about the processes of reproduction, and they might be entirely ignorant of the mechanical process by which an apartment elevator is operated. The city children, on the other hand, might know much about hospitals for small pets and yet not know a thing in the world about the way in which a grain elevator operates. The needs of the child, the background of experience and the present environment will all be factors in determining how much and what science experience shall be provided. As a sort of footnote we might add two other factors which will also play rolls in determining what and how much science is offered. First, a group of superior kindergarten children will be ready for and will even demand a much higher type of experience than will a group of average or mediocre five-year-olds. And second, the amount of science information and experience which kindergarten children will get will depend to a large extent upon how much the teacher feels qualified to present.

Most teachers, somewhere along the way, have had courses in biology, botany, astronomy, chemistry, and physics, or at least they have had general science courses. From their courses they have gleaned a tremendous number of facts; but in many instances these learned facts have been wholly unrelated to other learned facts or other experiences. In other words, too often teachers have not found their science learning usable. The test of good science, whether it be for adult students or for children, is not in the students' ability glibly to

recite the experience, but it is in the students' ability to use the new knowledge in some related situation.

The kindergarten science program is a complete challenge to the alert teacher. She never knows from hour to hour, or even from minute to minute what experience may arise for which she may feel the need of information outside her present fund. So far as we know, no one individual has ever had on hand enough information satisfactorily to meet the challenge of kindergarten children's scientific questings. The teacher should always feel free to acknowledge frankly her ignorance of specific facts, but if the information is of such a nature that it would be useful to the child, she should be willing to seek it either in books or from other sources.

Where Does the Child Get Science Information? There are three sources of information for the child: the spoken words of others, the written words of others (interpreted, of course, through the reading of adults), and actual experience and observation. The average parent is frequently amazed to find some of the things which children have learned simply through overhearing the conversations of adults. Sometimes this information is distorted, but frequently it is approximately correct even down to interpretation of adult attitudes. Then there are the bits of information which the adult gives in response to direct questions from the children or in response to interest which the child shows in some event. Little of the information contained in books is in a form which is useful to children, even when an adult does the reading for him. The Basic Science Education Series, published by Row, Peterson and Company* includes many pamphlet-like books in which kindergarten children can find delightful pictorial illustrations of scientific facts; but even these seemingly simple books are not adapted to direct reading to five-year-olds. Most science writing within the understanding of the five-year-olds is in the form of stories. More and more we are getting stories which provide information appropriate to the young child's interest and capacity. To illustrate, we might cite such picture-story books as *Tim Tadpole and the Great Bullfrog*, by Flack; *The Little Stone House*, by The Haders; and *Mike Mulligan and His Steam Shovel*, by Burton. Of course the most effective way for children to gain information relating to science lies in

* See Parker references at end of chapter.

actual experience and observation. No detailed description of a steam shovel and no story, no matter how well it may be written, can compare in joy and accuracy to the actual observation and inspection of a steam shovel itself.

Opportunities to Observe and Experience. The kinds of general observations and experiences possible will depend to a large extent upon the section of the country or part of the world in which the school is located. In the left-hand column below is a list of words designating localities. In the right-hand column is a list of words having natural- or social-science implications. Draw a line, real or imaginary, connecting the two words which seem most closely associated in your mind.

China	Llamas
Arizona	Maple syrup—"Sugaring Off"
Texas	Lumber and forests
India	Leis
Pennsylvania	Wheat fields
Guatemala	Fjords
California	Chinook winds
Oregon	Cotton fields
Norway	Quetzal birds
Minnesota	Coal mines
New York	Desert
Peru	Rickshas
Vermont	Cowboys
Montana	Orange groves
Honolulu	Sacred cows
Georgia	Subways

If your lines have been drawn correctly, then it is probable that many five-year-old children living in any one of the localities might have had some firsthand experience with the interests represented by the word to which your line has been drawn. Conversely, it is probable that not many five-year-olds living in any one of the above localities would be likely to have had many, if any, firsthand experiences with the interests represented by words not directly connected with the locality.

The kinds of specific observations and experiences which any one group of kindergarten children will have within their own room or own immediate environment will depend in part upon the budget and

Gross—State College, Cape Girardeau, Mo

Visiting Pets Need Proper Food and Shelter.

the facilities available, but mostly upon the ability of the teacher to find science implications in the environment. The alert teacher has little difficulty in giving her children a rich fund of science experience with the expenditure of little or no actual money.

The teacher who has been part of the community in which she teaches will be familiar with many of the sources of social- or natural-science material. Perhaps there are families in the community with foreign-born members who would be glad to share with the kindergarten children something of their experiences in their native lands. Perhaps there are returned travelers, or maybe the community would be fortunate enough to have visiting guests from foreign lands. These people might be willing and glad to tell of the life of children in other lands. They might even be willing to teach the children some of the favorite games or to show the children some of the books and toys of children of other lands. Perhaps there is a parent of a kindergarten child who does some work which would be interesting for the children to hear about: an engineer on a locomotive, a postman, a fireman, a milkman, a museum curator, an air pilot, a symphony member, a forest ranger, an artist—any or all of these people might have interesting experiences to share with the children.

Perhaps some parents or older brothers or sisters have hobbies which they would be glad to share with the children. To be able to see and to hear how certain collections, e.g., stones, moths and butterflies, flowers, birds' eggs, etc., had been made would be next best thing to having the experiences themselves. Perhaps somebody in the neighborhood has a pet which the children might go to see or which the owner might be willing to bring to the kindergarten for a brief visit Then there are always children in any elementary school who, recalling their own kindergarten days and interests will, if encouraged, continue to bring into the kindergarten such things as birds, insects, birds' nests, flowers, simple mechanical devices of their own creation, and many other things which might have science implications.

Some communities abound with interesting material which can be borrowed for use in the kindergarten. In some cities the art museum is ready to co-operate with the loan of materials; in some university towns the biology department is an unfailing source of live animals and information about them, while the geology department may be used for consultation about stones of various kinds, the art department

for examples of superior execution of simple handwork, etc. In rural settlements and on the outskirts of some cities, there is much interesting kindergarten science material which may be had for the gathering: birds' nests, turtles, tadpoles, toads, clay, sand, unusual stones, tree bark, leaves, seeds, and the like.

No kindergarten teacher can make a wise plan for the activities of her children for the year without knowing the possibilities of the neighborhood. It would be well worth the time taken for any teacher moving into a new community to spend a day or two making some sort of survey of the science resource material in the immediate neighborhood.

Almost any city school kindergarten is within reach of many of the following examples of sources for social- and natural-science information:

Airport
Apiary
Barber shop
Bookbinding shop
Bottling company
Bridges
Buildings under construction
Café
Cereal factory
Chicken hatchery
City dump
Clay pit
Creamery
Docks
Factories
Farms
Filling station
Fire station
Florist
Flour mill
Fruit depot
Furniture factory
Garage (delivery trucks)
Grain elevators
Greenhouse
Grocery
Hardware store
High building (view)
Homes of children
Hospital
Ice plant
Ice-cream plant
Laundry
Lumber yard
Market
Milk wagons
Museum (natural history)
Neighborhood house
Nursery (tree)
Park
Pet store
Playgrounds
Private gardens
Policeman's beat
Post office
Printing plant for newspaper
Public gardens
Public library
Public waterworks
Radiobroadcasting station
Railroad station and yards
Sand pit
Sawmill
School
Scissors grinder
Shoe repair shop
Steam shovel in operation
Steamship line
Street repairing
Streetcars
Taxi barns
Tile factory
Toy shop
Transfer stables
Truck farm
Vacant lots
Vegetable and fruit shop
Woods
Zoo

Some Minneapolis teachers who were particularly interested in opportunities for studying social and natural sciences mapped out three school districts in widely different sections of the city.

District "A" in the following is a well-to-do, outlying residential district. District "B" is an outlying industrial section which is crossed and crisscrossed by railroads. Not more than half a dozen houses in this section could be classed as in good or reasonably good condition. District "C" is a downtown school district. Railroad stations, wholesale houses, large department stores, secondhand stores, mills, and factories are all found in the community. A few old houses have been divided into cheap, light housekeeping and sleeping rooms, but for the most part the living quarters are made up of long rows of rundown, two-story flats or other grubby-looking buildings. The school enrollment for kindergarten and the first six grades is about 500 for districts "A" and "B" and about 300 for district "C."

It will be noted that the better the district, economically speaking, the greater are the natural-science and the fewer the social-science possibilities. The teacher in the better district need not count this as her misfortune, however, for the parents of her children will be able to afford or offer transportation facilities so that the children can go to different parts of the city to make their observations and further their information. More will be said of this when we discuss excursions.

District "A"

Bakery
Bridge
Chain grocery stores
City dump (well kept)
Creek and parkway
Farm (just outside the district)
Filling stations
Homes
House being built
Lake
Playground (well equipped)
Private gardens
Shoe repair shop
Street repairing—streetcars
Wood lots
Vacant open spaces

District "B"

Bridges spanning river
Chicken yards
City waterworks
Clay pit
Dumps (3) used by neighbors as source of material
Filling stations
Goats
Grain elevators (3)
Grocery stores (small, grubby-looking)
Highway machinery
  Snow plow, scrapers, etc.
Homes (small, run down)
Neighborhood house
Parochial school

Playground (meagerly equipped)
Portable sawmill
Railroad tracks (through and spur lines)
River
School
Shoe repair shop
Street repairing (horses working)
Streetcars
Tile factory (just outside district)
Trains
Trees
Unimproved tracts of land
Vegetable gardens
Woodenware factory

District "C"

Bakery
Barber shop
Bookbinding shop
Bottling works
Cereal factory
Children's home
Coal yard
Courthouse
Department stores
Entire block under excavation
Filling stations
Florists
Flour mills
Fruit depot
Freight depot (loading and unloading in process)
Garage for delivery trucks
Grocery stores (small)
Hardware store
High buildings
Homes of poverty, "flats"
Hospitals
Laundry
Lumber company
Neighborhood houses (3)
Paper-bag company
Park (wading pool and pump)
Post office
Railroad stations (2)
School
Shoe repair shops
Steamship offices
Streetcars
Toy stores
Trains
Transfer company
Trees (few)
Woolen mills

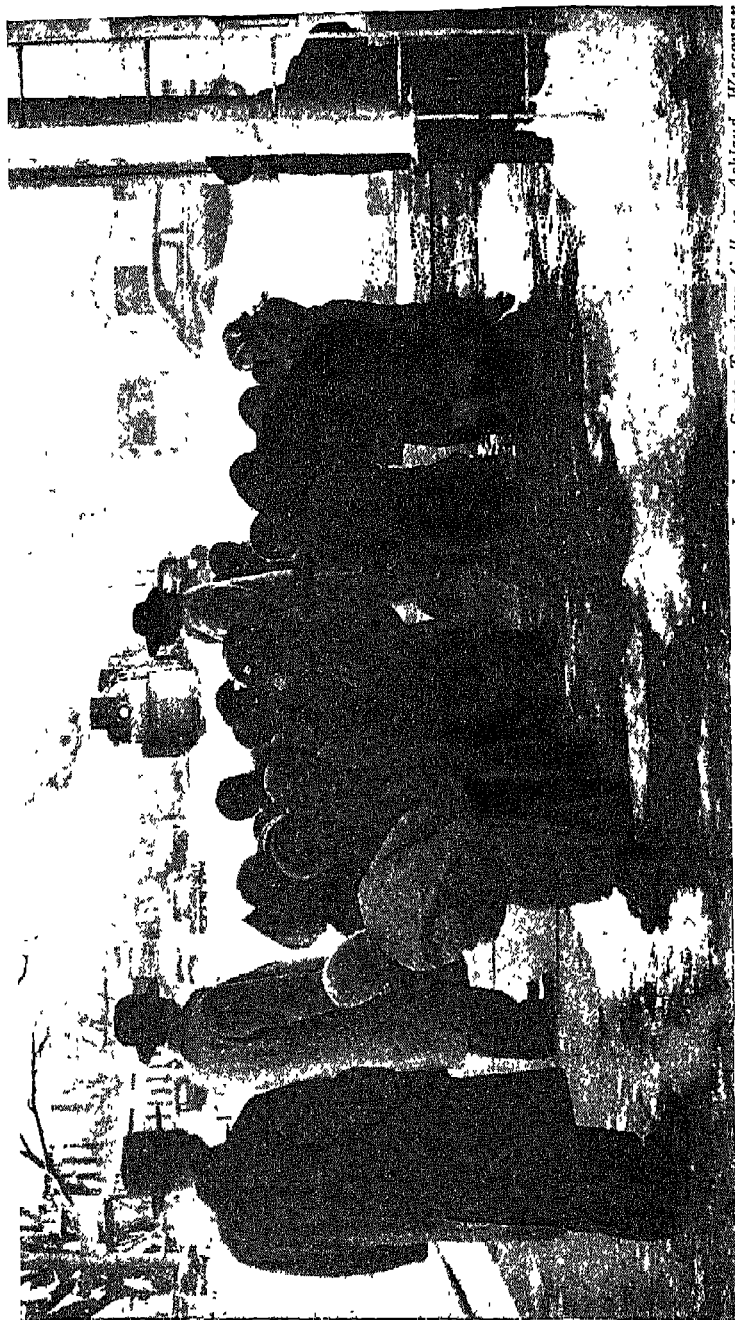
Obviously the teacher can do little to change the physical environment of the neighborhood in which the children live. She can, however, do much in the way of directing the interests of the children so that new meanings may be built into the environment. In order to direct the interests of the children, the teacher must herself be familiar with the resources of the neighborhood. Even the teacher who has been a part of a given community for a considerable length of time will profit by frequently taking stock of her environment. The arrival of a portable sawmill in the community, the appearance of a crew of road men to repair the street in which rain or frost has erupted the paving blocks, the erection of a new house or store, the appearance of a new streetcar or bus, a neighborhood fire to which the fire department has been summoned, the appearance of the scissors grinder, or

the building of a cement sidewalk or retaining wall—all these things and many more might offer themselves upon various occasions. But unless the teacher is alert to them, and alert also to the opportunities which they offer for profitable social and natural science consideration, their educational possibilities will be lost.

There is almost no end to the number of things in which the kindergarten child can be interested if his attention is but called to them. It is not that the five-year-old delves deeply into the how's and why's of things. Rather than delving deeply he is eager to investigate and explore widely. We are not so much interested in building up within the kindergarten child a great fund of specific accurate scientific data as we are eager to help him to build for himself an inquiring mind and a seeing eye. We want the child to wonder and inquire about this and that. There is an old and true saying that "the world will not grow old from lack of wonders but from lack of wonder." It is precisely this spirit of wonder and inquiry along with careful observation which we must seek to cultivate if the child is to make the most of his environment.

Many of the social- and natural-science experiences may be expected to dovetail with the general area of interest for the kindergarten. Yet opportunities for observation and experimentation in the field of the sciences ought not to be limited to the areas of interest currently being explored. If, for example, a robin with a broken wing is found in the school yard, right then, regardless of other interests and studies, is the time to do something about the robin. Opportunities will follow to learn much about the care and feeding and the habits of birds. As the robin learns to fly again it will be interesting, among other things, to note the principles of balance essential to smooth flight.

Excursions and Excursion Technicalities. A list of possible places to which excursions may be made has been suggested above. Before we consider the actual business of making an excursion, it might be wise to consider some of the technicalities of taking school children on excursions.

First of all, before the teacher plans an excursion or before she takes her children off the school premises, she would be wise to acquaint herself with school policies concerning excursions and with the state laws regarding personal liability in case of accident. In some states the

Lambert—State Teachers College, Ashland, Wisconsin

A Train Ride for All

teacher as an individual is liable in case of any accident which might befall a child if the child has been taken by the teacher from the school premises. In certain instances there is some insurance arrangement made whereby the school and not the teacher will be held responsible in case of accidents. Wherever the transportation is provided by the school, the school vehicular insurance provides coverage for possible accidents. These are facts of which every teacher should be cognizant and yet these facts should not limit too radically the educational opportunities which the teacher is willing to provide in the way of carefully planned excursions.

Whenever the excursion is to be made beyond walking distance, the teacher should have for her own security the parent's signed permission to take each child. The children can co-operate in getting the signatures by dictating to the teacher a statement of the plans, which they will later take home to their parents. One such letter is quoted below:

Dear Mother:

We are planning to go to see the animals at Como Park. We plan to go Monday, May the sixth, in the afternoon about two o'clock. Miss G———, Mr.——— and Mrs.——— are planning to take us in their cars. If you want me to go, will you please put your name on this paper under my name? I will take the paper back to school. I have to have your name on this paper before they will take me. I hope I may go.

____

____

Excursion Planning. First of all, before any excursion is undertaken, both the teacher and the children must be ready for it. The teacher herself must be familiar with the place to which the group plans to go. The children, through previous experience, conversation, and discussion, through information supplied by the teacher, or facts gleaned from stories or picture-story books, must start off in a frame of mind which will make them eager to verify their present information and alert to make new observations and findings.

If the group is to visit either a private or publicly operated establishment such as a fire station, a chicken hatchery, a post office, or a farm, permission must be obtained from the proper authorities and arrangements made in advance. Trips to the woods, to the sand pit,

to the clay pit, and business trips to the florist, or grocery, hardware store, and the like, can always be made without special appointments.

Excursions Within the District. Most excursions within the district can be made on foot. To take large groups of kindergarten children out into the traffic and whirl of city life, at its best, places a tremendous responsibility upon the teacher. There are, therefore, certain excursion rules which must be outlined before the excursion is undertaken. First of all it must be understood that the group always stay together. This does not mean that the children must walk hand in hand, in military rows, but it does mean that there will be no dashing ahead and no straggling behind. It is well before starting out on an excursion to choose a leader, or two leaders and a back captain, or perhaps two. Then make it clear that no one is to go ahead of the leaders or to drop behind the back captains. Wisely chosen leaders and captains will relieve the teachers of a great deal of responsibility. It is understood that groups going on an excursion together will always stop at the street corners so that the group may cross the street together. This is, of course, a safety measure, but when put to the children not only as a safety measure but as a matter of courtesy to automobile drivers and streetcar motormen, then great respect is shown the rule. If the group has both a leader and a back captain, then the teacher may feel free to move up and down in the group discussing matters of interest with various small groups.

If a guide or conductor of the party is furnished by the establishment visited, the children must understand his function. They must feel free to ask questions, but they must also be ready to listen to his directions and to the information which he may have for them. It is to be hoped that out of real appreciation the children will feel moved to thank the individual who has extended the hospitality of the establishment to the group. Often the teacher's own sincere words of thanks will inspire the children to express their gratitude. For example, if the teacher says, "Mr. Jones, I for one certainly do want to thank you" etc., then it is quite probable that others will add, "And I want to thank you, too." . . . "And me, too." . . . "Thank you, Mr. Jones." . . . "Thank you ever so much." . . . "Thanks for showing

us everything" etc., etc. Sometimes notes of thanks sent back are even more meaningful than the "thank you" of the moment.

Excursions Outside the District to Points Too Distant for Walking. Probably there will not be more than one or two excursions during the kindergarten year which will necessitate the use of cars, busses, or streetcars.

If the school has a bus, then it is a reasonably simple matter to load a whole kindergarten group into the one vehicle and set forth. Not many schools, however, are fortunate enough to have a bus at their disposal.

The streetcar is a possible but not a very practical means of transportation for the kindergarten excursion. In the first place, there is the matter of streetcar fare, though it is sometimes possible to obtain passes. In the second place, there is the matter of safety, and in the third, the matter of interfering with and being interfered with by other passengers. Before the war, some of the German schools obviated this last difficulty by making all-day trips with their children, going out of the city when the heavy traffic was coming in, and returning to the city when the heavy traffic was going out. If streetcars are to be used as a mode of transportation, trips should certainly be planned in relation to the heavy flow of traffic.

One of the most satisfactory ways of making trips to points at any distance, though still a questionable one from the point of view of liability, is to solicit the aid and co-operation of parents who are known to be expert and cautious drivers. It is well to have two adults in each car, in case of a flat tire or engine trouble. Car trouble and a group of half a dozen five-year-olds do not make a good combination!

Sometimes, if the distance is not too great and a sufficient number of cars is not available, the trip can be made by having one or two cars double on the trip. A group of fifteen children once made a very satisfactory excursion to a point some two miles distant by using one car only as transportation. The driver with a second adult and a group of eight children started out, leaving a third adult and the remaining seven children to start walking in the direction of the destination. The driver unloaded her group three blocks from the destination and returned to pick up the other group which had progressed about

two blocks on its way. They all arrived at their destination at the same time and no group had to walk more than five blocks on the whole trip.

Practical Suggestions for Science Experience. In the following section will be found a variety of science experiences from which kindergarten children might gain information and understanding. "A" in each case stands for the activity or experience in which the children may participate and "O" stands for some of the observations which the children together with the teacher might make. It will be noted that in one way or another each activity and observation has to do with (a) known facts, (b) the interrelatedness of known facts, and (c) the establishing of new facts. No attempt should be made at the kindergarten level to offer a university course in science, but provision should be made for giving the children the information which they want and are prepared to use. Suggestions are given under "possible discussion" as to points which might be brought up in further discussion of the experience. In many instances the social-science implications of a natural-science experience can be brought out in the discussions. It is assumed that no kindergarten teacher will have occasion to deal with all or even half these experiences in any one school year. However, in order that the teacher may appreciate and be prepared to develop many science interests which will arise during the year, a wide variety of specific experiences has been set down.

The World About Us

ELEMENTS AND FORCES OF NATURE

AIR

A. Take a deep breath of air into your lungs.

O. You can feel the air pushing out and expanding your lungs. Air can fill space. Air can push.

A. Blow up a balloon.

O. Air fills the balloon just the way it fills your lungs.

A. Watch the man at the filling station putting air into your tires.

O. Air fills the tires. It makes them stretch. Air can hold up great loads. It can even lift the car up from the ground.

A. Put a cork stopper in an empty bottle. Try to float the bottle in a pan of water. Put a cork stopper in a bottle filled with water. Try to float this bottle.

O. The bottle filled with air will float. The one filled with water will not. Why?

A. Blow into a small bottle.

O. A whistling sound comes from the bottle. People make music by blowing through such instruments as the tuba, piccolo, flute, saxophone, oboe, etc.

A. Watch or help the teacher syphon the water from the fishbowl. Submerge a piece of rubber hose in water. Pinch the hose while both ends are under water. Observe the air bubbles in the water. When there are no more air bubbles, that means that all of the air is out of the hose. Only water remains in the hose. The teacher places her two thumbs over the ends of the hose so that no water can get out and no air can get in. Now she puts one end into the water in the fishbowl and the other into a container which is on a lower level than the fishbowl.

O. As she removes her thumbs from the ends of the hose, the water rushes through the hose. Since no air can get in, the water from the fishbowl continues to run out into the container. It keeps rushing until all the water is out. Now the hose fills with air. Put it back into the water and pinch it again. What happens?

A. Make your own syphon. Bend a straw so that it looks like a "U." Put one end into a glass. Put the other into your mouth and draw all the air out of the straw.

O. The water will rush into the straw and it will continue to rush out until the glass is empty.

A. At a time when it seems rather cold in your kindergarten room, climb up to the top of the jungle gym or, if you have a balcony, go up into the balcony.

O. It will feel much warmer up there because the warm air rises.

Possible discussion: Air is all about us. All space not filled with something else is filled with air. An exception to this would be a vacuum, a space from which all air had been artificially pumped. Could you live in a vacuum? Do plants need air? Do animals? Do fish? What is the difference between dead air and fresh air?

WIND

A. Fan yourself with a piece of paper.

O. The air moves back and forth before your face. It makes a breeze, a small wind. Wind is simply air in motion.

A. Watch the wind blowing leaves, bits of paper, or snowflakes.

O. It lifts them up, whirls them about, carries them a little way, and then drops them. Often it blows them in circles. Air often moves in upward currents.

A. Open a milkweed case and toss it into the wind.

O. The seeds open like little parachutes, and the wind carries them up and off. Some drop near and some are carried great distances.

A. Toss soap bubbles into the air

O. If the wind is gentle it will lift them and carry them high into the air. If the wind is too strong it may break the bubble.

A. Watch to see what the wind does with the smoke as it comes from the chimney.

O. Sometimes the smoke will be lifted up and up. Sometimes it is blown far away, and sometimes there is so little motion in the air that the heavy smoke just settles all around.

A. Make a paper windmill and hold it in the wind. Blow on it.

O. The speed of the wind will change as the force of the wind changes.

A. Run with a paper windmill.

O. When you run you push the air aside, and the motion of the moving air turns the windmill very fast.

A. Make a small sailboat of wood, paper, cork or a walnut shell. Put it outside in a pan of water.

O. If there is a wind it will push the boat. If the wind is not moving you can make a breeze either by fanning or by blowing the air.

A. Make a kite, or perhaps watch some older child with his kite.

O. As the child runs into the wind with the kite, the wind carries the kite high into the air. Pulling on the string makes the kite stay up because then the wind has something to push against. If you did not have the string attached, the wind might blow the kite for a bit. But then in some spot where the air was still, the kite would simply drop to the ground.

A. Recall your experience in an airplane.

O. Occasionally the airplane made a sudden dip or drop. This was when the plane went through a bit of air that was not very active.

A. Wet two sponges. Hang one in the wind and the other in a sheltered corner.

O. The sponge in the wind will dry more quickly than the other. The bits of water vapor are carried away more quickly by the wind than by the comparatively still air.

CLOUDS

A. Watch the clouds either from your window or by lying on resting rugs on the grass.

O. Some clouds are dark and heavy looking. Some are light and fluffy. When the dark clouds pass over the sun they make shadows on the earth and hide the sun. The clouds move sometimes fast and sometimes slowly, depending on air currents. Clouds are made up of tiny drops of moisture.

A. Imagine various forms in the clouds, i.e., ships, trees, animals, etc.

O. Clouds are ever-changing in shape, due to the movement of air

FOG

A. On a foggy day, try to see the shape of certain familiar buildings or trees near by.

O. It is difficult to see through the fog. A cloud near the earth is called fog.

A. With the teacher's help, make some fog. Fill a milk bottle with hot, but not boiling, water. Over this hold a pan filled with ice or ice-water.

O. The warm air rises from the bottle; as it strikes the bottom of the cold pan, the tiny drops of water in the air suddenly cool, and you are looking at fog.

DEW

A. Feel the grass very early on a still, warm, summer morning. Feel it again after the sun has been shining for some time.

O. At first the grass is wet, as if it had been rained on. The cooler air, touching the warm earth, has caused dew to form. Later the sun will cause the dew to evaporate.

EVAPORATION

A. Set a saucer of water in the sun, or note the puddles of water left on the sidewalk after a rain.

O. The sun and the wind will help to take the water away The air, warmed by the sun, will change the water into tiny vapor drops. The warm vapor will rise and the wind will blow it away.

RAIN

A. Watch the rain from the window

O. Sometimes it rains hard, sometimes gently. The rain may sink into the ground, it may evaporate, or it may run off into the gutters. Rain is moisture falling from the clouds. When the clouds can hold the moisture no longer, it falls to earth.

A. Wash a fishbowl inside and out and polish it until it is absolutely free from moisture. Place a shallow dish of water in the bowl, and then put a piece of glass over the top of the bowl. Let it stand overnight.

O. As the water evaporates, the drops of vapor will condense on the inside of the glass which covers the bowl. Tap the glass gently and you will find you are making it "rain" in the bowl. The moisture collected on the glass is like the moisture in the clouds. When the clouds are disturbed, when they move through cold air, and when they can hold the moisture no longer, then we have rain.

A. On a rainy day, put a broad, shallow, pan outside, away from the trees and buildings.

O. Note or actually measure the amount of water that falls into the pan in an hour or during the school session.

A. Try to hold an umbrella on a rainy, windy day.

O. The umbrella must be moved from side to side because sometimes the wind blows the rain this way and sometimes that.

A. Watch the storm clouds that are heavy with moisture.

O. Sometimes they drop their moisture over us and sometimes the wind blows them to another part of the town or city. Have you ever observed that it has rained in your block and it has not rained in the block where your friend lives?

A. After a rain, watch for a rainbow.

O. The rainbow appears only when the sun shines while there is much moisture in the air. The rainbow is made by the light shining on millions and millions of separate drops of moisture. Watch for a rainbow when the sun is shining on a spray, watering your lawn

A. Hang a prism in the window on a sunny day.

O. As the sun shines on the many surfaces of the glass, rainbow colors appear.

Possible discussion: Why do we need rain, or what does the rain do for us? It waters the earth's vegetation; washes plants, pavings, and buildings free of dust; makes puddles in which to sail boats; provides water for drinking, washing, and bathing. We can be thankful for rain because it returns to the earth the moisture which has been taken away by evaporation. What happens in countries where they have very little rain? where they have a great deal?

THUNDER AND LIGHTNING

A. Watch the patterns made in the sky by the lightning.

O. Sometimes there is just a glow in the sky. Sometimes lightning makes clear-cut veins of light, and sometimes zig-zag patterns. The lightning is really great electric sparks in the air. Thunder is the noise that goes with the giant electric spark of lightning.

A. Listen to the thunder in a rainstorm.

O. Sometimes it sounds like rolling and rumbling, and sometimes like crackling and banging. Thunder is the noise caused by the very sudden expansion of air when it is heated by electricity.

A. Try to decide which you notice first, thunder or lightning. Actually, they occur at the same moment.

O. Sometimes the thunder seems to follow many seconds after the lightning That is because light travels so much faster than sound. When the storm is very near, the sound of the thunder comes to us very shortly after the lightning. When the electric storm is very far away, it takes the sound longer to come to us. We can tell roughly by measuring the time between the lightning flash and the thunder how far the storm is from us.

A. Blow into a paper bag. Twist the top so the air is held in the bag. Hold the bag in one hand and strike it with the palm of the other hand.

O. A loud crash results. Thunder is something like this, it, too, results from the sudden pushings of air

HAIL

A. During a summer rain when the air seems suddenly to turn cool, look for hail.

O. The hail "stones" will vary in size from those that look like tiny peas to those that are as large as great cherries. A hailstone *can* weigh more than a half pound, but most of the ones we see are not any larger than cherries or marbles. Hail is formed as the raindrops pass through cold air. These frozen drops get tossed again and again into the air, and get coating after coating of ice and snow. A hailstone may have as many as twenty-five coatings of ice and snow before it drops to the earth.

Possible discussion: What is the difference between hail and rain? Could hail do any damage to gardens? to windows? Could you use hail to freeze ice cream? Does hail stay on the ground for a long time? Why?

FROST

A. Note the sparkling white crystals on the grass on the first fall morning, when the thermometer registers around thirty-two degrees above zero.

O. The frost melts very quickly in the sun. Frost forms on the grass and other surfaces when the temperature is low enough to change the vapor of the fog into tiny ice particles.

A. Breathe on the windowpane on a very, very cold day.

O. If the day is not cold enough, steam will form on the pane. If the day is one on which the temperature is around zero, the droplets of moisture from your breath will freeze, and the frost will be left on the window.

A. Watch the steam from the teakettle rise and settle on a very cold windowpane. Do not have the teakettle too near the glass.

O. Heavy frost may form on the window. Frost patterns can be very beautiful. Sometimes when the frost forms a thick, white coating on the window, you can etch designs in the frost with your fingernail.

ICE

A. On a day when the temperature is somewhat below thirty-two degrees, observe if possible a small pond, a lake, and a river.

O. Ice forms in quiet water more quickly than where there is a current. Ice forms on shallow water more quickly than on deep water.

A. On a spring day when the temperature is somewhat above thirty-two degrees, observe, if possible, a pond, a lake, and a river.

O. The ice melts first where the water is shallow. The ice breaks up more quickly where there is a current.

A. On a day when the temperature is around zero, put out a pan of water and watch the water turn to ice. Or watch the water as it turns to ice in a refrigerator.

O. At first, needle-like crystals of ice will appear. Later the water will freeze into a solid block of ice.

A. On a very cold day (preferably a sub-zero day) place outdoors two bottles filled with water. Seal one tightly and leave the other unsealed. After the water has had time to freeze, look at the bottles. The same experience may be had by placing the bottles in the freezing compartment of the refrigerator.

O. The bottle that was sealed, if it was *completely filled* with water, has broken. The bottle which was not sealed is whole, but it has a cap of ice which has been pushed up from the bottle Water expands when it freezes into ice.

A. Bring the unsealed bottle into the room and let the ice melt.

O. When it melts there is only enough water to fill the bottle again.

A. Melt in separate glasses a piece of ice which you may find somewhere outside and melt a piece of ice which has been frozen in the refrigerator.

O. The water from the artificially made ice is clean and clear. In all probability the piece of ice which you picked up outside has left a residue of dirt.

A. Observe icicles hanging from the roof or bushes Bring one inside. Watch it drip.

O. The icicle drips from the point. Icicles are formed by one drop running down over the other drops and freezing there.

A. Bring in a clod of frozen earth and let it thaw in a pan.

O. The frozen earth is very hard. When it melts it becomes soft and can easily be broken apart. Sometimes there are tiny seeds and roots in the clod. These will grow again if given a chance.

Possible discussion: What are some of the values of ice? Keeps food cold and fresh, can be used to freeze ice cream, is good for skating, and is beautiful to look at. What are some of the dangers? Ice makes the streets slippery, makes both walking and driving difficult. Ice which is not frozen hard enough does not support much weight and is therefore a safety risk. Heavy ice on wires and branches sometimes breaks them. Water freezing in car radiators and other nonexpandable containers may cause great damage.

SNOW

A. Watch a snowstorm.

O. The snow seems to be pure white. The little flakes pile up and cover the ground with whiteness. When the wind blows the snow on the ground, the snow forms drifts. The snow is moisture dropping from the clouds. The flakes are formed high, high in the cold air.

A. Catch snowflakes on a dark surface, on your snowsuit or on a dark sheet of paper.

O. Each snowflake is beautifully patterned, each has three or six points. Snowflakes formed at different distances above the earth are of varying shapes.

A. Fill a glass bowl with fresh white snow. Bring it indoors.

O. The snow turns to water. The snow filled the bowl, but the water does not. Probably you will find particles of soot and dirt in the water. Let the water evaporate and you will be almost sure to find a residue of soot and dirt in the bowl. The snow which has come through the air over a city will be dirtier than the snow which has come through the country air.

A. Play in the snow.

O. Sleds and skis slide over the snow. Snowshoes hold weights on top of the snow. When the snow is moist, that is, when the temperature is slightly above or around the melting point, the snow can be made into balls and snowmen and snowhouses. Artists can model in snow.

Possible discussion: What does the snow do for us? It gives us a

chance to have lots of fun. It covers the ground protecting the roots and seeds from hard freezes. It provides moisture for the land in the spring. Why do some parts of the world have snow and others do not? How can there be snow on mountaintops in the summer? How do people live differently in those parts of the world in which they have many months of snow from the way they would live in parts of the world having no snow?

SLEET

A. Notice how the sleet beats on the windows and how it stings your face or freezes on the windshield.

O. Sleet sometimes gives trees and bushes sparkling coverings. Sleet melts into water or freezes into sheets of ice. It is made up of droplets of ice that have been formed from partially melted snowflakes.

FIRE

A. Rub your hands together very fast.

O. They get very warm. They feel almost burning hot. Rubbing two sticks together will make them so hot that they will catch fire, but it takes much rubbing and much time to produce the fire in this manner.

A. Watch someone striking a match.

O. The flame bursts forth immediately. Certain chemicals combined with friction (rubbing things together) will produce fire instantly.

A. Watch some adult as he lets the sun shine through a magnifying glass onto small bits of paper.

O. The paper will begin to smoke, and then it will burst into flames. Fire can be made in this way by great heat.

A. Watch an adult place a glass over a lighted candle which he has set on a saucer.

O. The flame will burn for a few seconds and then go out. Fire must have oxygen to burn. Oxygen is in the air. When the oxygen under the glass has been used up, the candle goes out.

A. Watch an adult place a stubby candle on a saucer. Observe how he scatters flour on the lighted candle.

O. The flame goes out immediately. Fire needs air, and the flour crowds the air away from the fire. It smothers the fire.

Walters—Summit School, St. Paul, Minn.

Fun with Electricity—"It Lights!"

A. With the teacher, examine the fire extinguisher in your room. Observe how it works.

O. Note how the force stored up in the extinguisher sends the spray many feet. The spray may be the kind that smothers the fire, or it may be the kind that sets up a chemical interaction to put out the fire. *Possible discussion*: Fire is *NOT* a plaything! Extreme caution must be used in any situation where fire is concerned. What else can you use to smother fire besides flour? Sand, wet towels, or woolen blankets. In case of fire, how can you get the fire department quickly? How do the firemen work to put out a fire?

ELECTRICITY

A. On a day when the air is cold and dry, walk across the rug, dragging your feet as you go. Then touch something made of metal, or touch another person.

O. An electric shock results. Sometimes a spark may even be seen Electricity is all about us Electricity which is moving can be made to light bulbs, ring bells, and do many other things.

A. Hold a piece of paper in your hand as you drag your feet across the rug.

O. Put the paper against the wall. The electricity will make the paper stick to the wall.

A. With the help of an adult, connect a three-volt bulb to the two binding posts of a dry cell

O. The bulb will give light because the electricity from the battery is moving through the bulb and back through the battery. Electricity must always go in a complete circle in order to give light or furnish power. If you remove one of the wires, the light goes out.

A. Turn on the light switch in the room.

O. The light goes on because the electricity is coming in through one wire, passing through the light, and going out through another wire. As the electricity goes through the tiny wire filament in the bulb, the electricity rubs so fast that it makes a great deal of heat. The wire becomes not red hot but "white hot," and thus it gives light. *Possible discussion*: When you comb your hair, do you ever hear or see the electric sparks jump from your hair to the comb? Did you ever see the electric sparks which sometimes are produced when the plug is being put into the iron? Think of all the things which you

have in your house which are operated by electricity: lights, toaster, razor, vacuum cleaner, etc.

MAGNETIC ATTRACTION

A. Hold a magnet (horseshoe or bar) over some nails.

O. The nails will cling to the magnet. The magnet has within it the power to attract certain metals. Iron and steel are most easily attracted.

A. Rub a screw driver with a magnet. Now try to pick up nails with the screw driver.

O. The newly magnetized screw driver will now pick up nails. Magnetism can be transferred from one magnetic substance to another or it can be induced electrically.

A. Place a needle, nail, or paper clip in a tiny boat made of paper or cork. Move a magnet through the air immediately above the boat.

O. The boat will move across the water because of the magnetic force. Magnetism is a force which we cannot see, but it can be made to work for us.

A. Place a nail between two equally strong magnets.

O. The nail will not move because the two magnets are pulling with equal strength. It is as though two children were pulling equally hard on two ends of a rope.

GRAVITY

A. Throw a ball high into the air.

O. The ball, as you know, will come back to the ground. This is the force of gravity at work.

A. Suspend a magnet from a string. Toss some paper clips up toward the magnet.

O. If the magnet is strong enough (and if you get any one of the paper clips close enough to the magnet) the paper clips will cling to the magnet. The magnetic attraction in this case is stronger than the force of gravity.

SOUND

A. Close your eyes and try to enumerate all the sounds which you hear

O. Sounds *of nature*: Bird calls, animal sounds, gurgling water, acorns dropping, wind sighing, etc.

Human sounds: Talking, singing, laughing, crying, walking, running, etc.

Mechanical sounds: Hammering, sawing, put-put of motors, car brakes, etc.

A. Make a funnel out of a piece of paper. Talk through the funnel.

O. Your voice sounds much louder. It is amplified. It goes, not in many directions, but all in one direction.

A. Hold a watch as far away from your ear as you can reach. Listen to the watch. Now put the watch on the wooden table. Put your ear close to the table.

O. You can hear the watch more readily when it is on the table and your ear is close to the table. Sound can travel through certain materials better than it can travel through air

A. Put a nail hole in the bottom of two small cans. Run a long string from the bottom of one can to the bottom of the other Tie large knots on the inside of each can. Stretch the string tightly so that one child has a can to speak into and the other has a can to put to his ear.

O. The child at the far end of the string will hear very well, even though the words are spoken very softly. Not the sound but the vibrations set up in the bottom of the can are carried along the string. The vibrations are set up then in the other can and so it is that the child hears the words made by the vibration pattern. Over the telephone the vibrations are carried by electricity along the wire

Possible discussion: Some sounds are pleasant, others unpleasant. Why? Noise is produced by irregular vibrations; music by regular vibrations. Why do some rooms have echoes? Some surfaces reflect sounds; some ceilings are made to absorb sound and do not let it come back.

STONES

A. Gather stones and pebbles, preferably from the shore of an ocean, a lake, or a stream

O. Some have sharp edges, some smooth. They have different colors and shapes.

A. Break a piece of chalk and note its sharp edges. Put many small pieces of chalk into a bottle and shake them.

O. Sharp edges get worn down. The sharp edges of stones get worn down by much bumping against other stones.

A. Look at the side of a cliff.

O. Stones seem to run in stripes or strata.

A. Rub two pieces of soft chalk or lime together for some time.

O. A pile of sand remains.

A. Observe stones which appear to be made of many parts, many crystals. Experiment with making crystal formations by putting together a few drops of water and a tablespoon or more of any one of the following: salt, sugar, or alum. Boil the mixture and let it stand in the air.

O. The moisture will evaporate, leaving crystals in the pan. A piece of thread placed in the pan while the moisture is evaporating will cause the crystals to form round the string. The string may then be lifted and the crystals readily observed through a magnifying glass.

A. Bring in a piece of polished granite.

O. Granite is a very hard stone that will take a high polish.

A. Inspect a statue or monument in the neighborhood.

O. It is made of hard stone.

A. Visit a stone quarry.

O. Stone comes in such great pieces that it has to be cut up before it is used. It is so heavy that big derricks are used to lift it.

Possible discussion: Stones have many uses. Strong stone can be used for building. Why would not chalk be a good kind of stone for making a house? How did we use stones in planting flowers in flower pots? How, then, are stones valuable in a garden? Why do some cities use stone for paving?

SOIL

A. Compare a lump of school clay with a handful of mud and a handful of sand.

O. Clay holds together better than mud does. Mud cracks apart when it is dry. Sand just drops apart when it is dry. They are all different kinds of earth.

A. Visit a clay pit and a tile factory.

O. Clay is used to make bricks. It must be heated.

A. Visit a sand pit and a glass factory.

O. Sand is used to make glass. It must be heated.

A. Notice piles of dust along the roadside.

O. Dust is very fine earth which is blown about from one place to another.

A. Notice tiny dust particles in the air.

O. Sometimes there is only a little and it sparkles in the sun. Sometimes there is so much dust in the air that it hides the sun.

A. Hang a wet towel in the window on a day when dust is blowing.

O. If the towel fits closely, it will catch the dust and not let it come through, and the air in the room will not be dusty.

Possible discussion: Dust storms. What will prevent much dust? Effect of grass on the yard Bringing mud into the schoolroom makes the room dirty and gives extra work to the janitor.

THE SUN

A. Watch a sunrise or a sunset.

O. The sun rises in the east, sets in the west There are beautiful color effects in the sky at these times.

A. Follow the course of the sun through the day.

O. In the morning, the sun shines in the east windows; at noon it is high in the sky and shines in through the southern windows if through any; in the afternoon, it shines in the west windows

A. Try to see the sun on a cloudy day.

O. If the clouds are not too thick, the sun can be seen as a round, bright spot behind the clouds

A. Try to get away from your shadow.

O. The shadow moves when the object making the shadow moves.

A. Standing in a given spot on the sidewalk, have someone draw an outline of your shadow in the morning, at noon, and in the late afternoon.

O. The shadow changes in size and position as the sun changes its position.

A. Place a thermometer in the sun, then move it to the shade.

O. It is much cooler in the shade

A. In the spring, note the ice on the south and north sides of the building.

O. The ice and snow melt more quickly where it is sunny.

A. Place one plant in sunlight, another in the dark. Inspect them after a few weeks.

O. The plant in the sunlight is bright green and healthy; that in the dark is yellow and weak.

A. Place a plant in the window and after a few days turn it around.

O. The plant leans toward the sun. The plant turns itself toward the sun.

A. Wet two sponges. Hang one in the sun, the other in the shade. Inspect them after an hour or so.

O. A sponge dries more quickly in the sun than in the shade.

THE MOON

(*Note*: If the teacher wishes to call the attention of the children to the moon, let her be sure that she selects a season when the moon will rise before their bedtime.)

A. Look at the moon every night for five or six nights. Draw or get one of your parents to draw a picture of the way the moon looks each night. Bring these pictures to kindergarten.

O. The moon changes its position and its shape every night.

(If it is possible to carry on the observations long enough, the children will see that the horns of the new moon point to the left, of the old to the right. If the child sees the moon sometimes near the horizon and sometimes near the zenith, he may notice that it seems larger and more reddish or golden when near the horizon.)

THE STARS

A. Look into the sky on any clear night.

O. There are millions of stars. Some are brighter than others. They change positions during the night and from night to night.

A. Notice the lights on a car. They look very small when the car is far away.

O. When the car comes nearer, the lights look larger. Stars are really tremendously large. Some are larger than our world, but they look small because they are so far away.

A. Look for the stars in the sky in the daytime. Now look at a lighted street light in the daytime.

O. The street light is scarcely noticeable in the brightness of the daylight. The stars are not visible at all in the daylight, but they are there all the time.

Possible discussion: The relationship of the earth, sun, moon, and stars. Too-detailed discussion is inadvisable, but kindergarten children can understand that the stars are suns like our sun only many, many hundreds of miles away. They will probably be interested in the ques-

tion of other earths, and the question of animal life upon other planets.

INANIMATE LIFE

SEEDS

A. Collect seeds of all kinds

O. Seeds may be gathered from plants that were flowers, vines, trees, grain, and weeds.

A. Make small paper boxes or cellophane envelopes and sort the seeds so that each kind is in a separate container.

O. Seeds are different in size, shape, and color. The size of the seed has nothing to do with the size of the fruit, flower, plant, or tree it may grow into.

A. Put bean seeds on moist blotting paper or a moist sponge; watch them day after day.

O. The seed softens and breaks open; then sprouts appear.

A. In the spring, plant some seeds in pots inside the building; others out-of-doors.

O. Seeds grow faster in the warm air of the room than in the cooler air outside.

A. Scatter wheat for the birds in winter. Feed the canary his grain. Bring corn for the school's chickens. Bring sunflower seeds for the school's white rats.

O. Some kinds of seeds are eaten by birds and animals.

A. Bring to school a variety of nuts. Open them and look inside.

O. Some kinds of seeds are eaten by people.

A. Bring to school fruit and berries, such as apples, peaches, grapes, strawberries.

O. Some seeds have coverings which we eat, while we throw away the seed itself.

A. Observe different ways in which seeds are scattered and sown.

O. Some (like maple, box elder, and ash) have winglike parts and sail through the air. Some (like dandelions, poplar, and thistles) have fluffy, feathery parts which help them sail through the air. Some (like burdocks and stickseeds) stick to the clothes of people and the fur of animals and are thus carried about. Still others (like beans, peas, and wild cucumber) grow in pods which burst open and in that way scatter the ripe seeds.

FRUITS

A. Make a collection of different kinds of fruits.

O. Fruits vary in size, color, and shape. Each fruit has a special name. Some common fruits (such as apples) have names for the different varieties.

A. Visit a grocery store and list the kinds of fruit found there. Note which are raised locally.

O. Some fruits can be grown in this vicinity, others are shipped in from far away.

A. Visit an orchard in the spring.

O. Fruit trees have blossoms in the spring. Each kind of fruit has its own kind of blossom.

A. Cut several kinds of fruit open.

O. Every fruit has its own special kind of seed.

VEGETABLES

A. Bring to school samples of many vegetables.

O. Vegetables differ in size, shape, and color.

A. Visit a grocery store and list the kinds of fresh vegetables there. Note which are raised locally.

O. Some vegetables can be grown in your vicinity Others are shipped in from far away.

A. Visit the same grocery store a month or two later in the year. Note that some vegetables which were raised locally a month ago are now being shipped in.

O. Even if a vegetable will grow in your climate, it will not grow there at all seasons of the year.

A. Visit a grocery store and list the kinds of canned or frozen fruits and vegetables which are on sale.

O. Some foods can be kept fresh easily, others keep best when canned, dried, or frozen.

A. Visit a vegetable garden if the school has no vegetable garden of its own.

O. Some vegetables (like peas and beans) grow on vines. Some (like potatoes and carrots) grow beneath the ground. Some (like lettuce and cabbage) grow on the ground.

A. Have a picnic on which you use the vegetables from the school garden.

O. Vegetables are good to eat. Many raw vegetables are good to eat. (Carrot sandwiches are of particular interest when the carrots have been raised by the kindergarten.)

Possible discussion The value of seeds, fruits, and vegetables to mankind. The necessity in certain climates for preserving such food. Changes in attitudes toward food (tomatoes once thought to be poison, now recognized as excellent food). The value of fruits and vegetables in the diet. Industries of various sections greatly affected by what is raised there (flour in the Northwest, apples in the State of Washington, potatoes in Maine, oranges in California and Florida). Transportation changed by changes in demand for certain foods, refrigerated cars, faster freight trains, air express, etc.

TREES

A. Collect from the neighborhood samples of leaves from different trees. Mount one of each kind on the bulletin board.

O. There are many kinds of trees in the neighborhood. Each one has a name and each one has a special kind of leaf.

A. In the fall, bring in beautifully colored leaves.

O. Many trees lose their green coloring in the fall. Some turn brown, others red and yellow. Later the leaves drop to the ground.

A. Play in the fallen leaves.

O. The leaves which fall to the ground are dry. They rustle when you walk through them. They crumple up and break when handled.

A. Bring in a few twigs from which the leaves have fallen.

O. The scar left by a dropping leaf may be seen Just where the leaf dropped off is a tiny winter bud.

A. In the late winter or early spring, bring in twigs and place them in water which is changed frequently.

O. The leaf bud begins to swell, and then the leaf unfolds.

A. Put pussywillow branches in water.

O. The fuzzy gray pussywillow changes to a green catkin, and then later a leaf forms.

A. Notice twigs of different kinds.

O. On some, the leaf buds are opposite each other, on others they alternate like steps.

A. Bring in twigs from apple and plum trees.

O. On the apple tree, the leaves come out first; on the plum tree, the blossoms come first

A. Note the change in the coloring of the elm trees as spring advances.

O. The buds show red, then yellow. Finally the leaves show green

A. Watch men cutting or chopping down a tree, or look at wood that has been sawed.

O. Different woods have different barks and different grains. Every tree shows rings of growth. From these we can count the years that tree has been growing.

Possible discussion: Trees give us shade. They are used by squirrels as homes and by birds as foundations for their nests. Trees keep the wind off. Some trees give us fruits. Other trees give us wood. Wood is important as a source of warmth in stoves. Wood is used for making things such as houses, furniture, boats, bridges, carts, pencils, toys. Men who work with trees and wood are called lumbermen, carpenters, cabinetmakers, etc., according to the exact nature of their job.

GRASS

A. Pull up a blade of grass and examine the roots.

O. The roots are very tender and will not grow if stepped on.

A. Feed grass to the rabbits. Watch cows, sheep, or horses grazing

O. They are using it for food.

A. Slip a blade of grass from its root case and eat it.

O. It tastes rather good.

A. Scatter some grass seed on black earth, and keep the earth well watered.

O. Grass grows quickly under moist conditions.

A. Drop grass seeds into a moist sponge. Keep sponge moist by spraying every day.

O. In a day or two the sponge will be covered with new grass.

Possible discussion: Value of grass as fodder. Value of grass in holding down the dirt and keeping the lawn clean Necessity for one's remaining off the grass, particularly off new grass.

FLOWERS AND GARDENS

A. Walk in the woods and bring back a single sample of each kind of wild flower seen (except for those which may be protected by law).

O. Wild flowers differ in shape, color, and size. Every flower has a name of its own.

A. Bring in a few wild-flower plants with their roots; plant them in the school garden.

O. If the garden is like the place from which the flower came and if the plant is transplanted carefully, it will grow.

A. Notice particularly wild crocus and anemone.

O. They are protected from the early spring cold by a soft fuzz.

A. Plan a school garden of either flowers or vegetables. Consider the things to be planted, how and in what order they should be planted.

O. Some things grow more quickly and easily than others. Radishes grow quickly, tomatoes slowly.

A. Draw a plan of the garden plot on a large piece of paper. Plan a space for planting each kind of seed, and follow the chart.

O. Some things take more room than others. Summer squash and pumpkin vines will run over much space.

A. Prepare the ground by spading it up, breaking up lumps, perhaps adding fertilizer. Rake it smooth.

O. Ground must be prepared before a garden is planted if the plants are to grow well.

A. Use a long board or a string to guide the planting.

O. Rows must be straight so that one can walk in the garden without stepping on plants.

A. Plant some seeds in rows, others in holes at distances suggested on the package of seeds.

O. Some plants grow best when planted thick and later thinned out. Others need much space from the beginning.

A. Water the garden frequently, but gently.

O. Plants need moisture. Water from a hose held too near the ground will dig up the seeds and young plants.

A. Hoe the garden.

O. The ground must be kept loose so that the roots can get moisture and air.

A. Pull out the weeds.

O. Weeds choke other plant life. They are very sturdy and have tough roots.

A. Bring into the kindergarten some of the pretty weeds (thistle, smart weed, dandelions, devil's paintbrush).

O. Many weeds are pretty, but they should be destroyed in places where we want more useful plants to grow.

A. Find the seeds in the weeds.

O. Some weeds have many seeds and so can spread rapidly.

A. If a school garden out-of-doors is impossible, plant seeds inside in an old sandbox or in flowerpots or cans. Keep in the sun, and water well.

O. Seeds germinate and plants grow if they are warm, have sunlight and water.

A. Make a rock garden in an old sandbox, by using a pan of water for fish or turtles, arranging a few small potted plants, and filling in the space with stones and sand

O. Compare with miniature Japanese gardens and outdoor rock gardens. Why should anyone have a rock garden?

A. Visit a greenhouse.

O. Different temperatures are given to different plants. The air in most of the rooms is warm and moist No weeds are allowed to grow. The stage of development of the different plants depends upon the date when they were planted.

A. Plant grass and grain seeds in a terrarium.

O. The terrarium is in some ways like the greenhouse. The moisture cannot evaporate because of the glass cover, and so the plants are kept moist. The plants in the terrarium grow very fast but are not very hardy.

A. Cut the bottom from a carrot. Scoop out some of the inside Turn upside down, fill with water, and hang in a window.

O. The foliage will start to grow from what is now the bottom.

Possible discussion: If we want to keep on having wild flowers in our woods, we must take care of them and not pull up the roots. Flowers are beautiful. Many flowers have pleasant odors. To be successful, a garden must be carefully tended. What are the advantages of greenhouses? What things have people made which are copies or imitations of flowers? (Wallpaper, dress goods, perfumes, artificial flowers for hat or dress trimming, or table decoration.)

PLANTS

A. Start pansy, aster, and tomato plants from seeds. Start geranium plants by leaving slips of the plant in water. Start a sweet-potato vine by placing a sprouted sweet potato in a jar partly filled with water,

setting it for several days in a dark place, and then bringing it out to the light.

O. Each plant can be rooted most easily by some special kind of treatment.

A. Make some paper boxes. Dip them in wax to make them waterproof. Transplant into them any plants which cannot be used in the school garden. Take them home.

O. With care, plants can be moved from one place to another without injury.

BULBS

A. In the fall, bring into school a variety of bulbs.

O. All the bulbs are hard and dry. The different kinds vary in size and shape. Some bulbs are planted in the fall. Others will be killed if the winter weather is too severe.

A. Plant bulbs (tulip, crocus, etc.) outdoors in the fall. Watch them early in the spring

O. The green shoots appear almost before the snow is gone.

A. During the winter, plant bulbs (narcissus and hyacinth) in flowerpots, using pebbles to support them and giving them plenty of water. Place in a dark place.

O. The root side of the bulb must be down. The roots will start in the dark.

A. Move the rooted bulbs from the dark to a place in the sunshine.

O. The sickly yellowish color of the plant soon turns to green

A. Continue to observe the growing plant.

O. Soon flower buds appear. After a time the flower disappears. With some plants, seed pods will form. The narcissus will form seed pods if pollen from one flower is introduced into another. Most bulbs multiply by growing a second bulb beside the original one.

A. Put the bulb of a paper narcissus on a plate.

O. This bulb will grow without water or dirt. It takes nourishment from the air.

Possible discussion: The bulb is the form in which the plant rests through the winter. The bulb contains food for the plant which will start to grow when the rest period is finished. What kinds of bulbs can you think of which are really plants at rest? (Tulips, hyacinths, crocus, narcissus, tuberous begonias, onions, etc.)

ANIMATE LIFE

BIRDS

A. Watch for birds in the late fall.

O. Some are flying south. Some stay in the North all winter.

A. Plan some way to feed the birds in the winter. Put melted suet and seeds in half an orange skin, then hang on a bush. Tie pieces of suet to the branches of trees. Put a sheaf of wheat on a high post in the school yard. Scatter crumbs. Build a feeding station for birds. Trim a birds' Christmas tree with strings of popcorn and dried fruit.

O. When the earth is frozen and covered with snow, the birds have difficulty in finding food. Birds will keep coming to a place where they are fed Birds eat suet, crumbs, dry berries, etc.

A. In the spring, watch for the robins, and observe them.

O. Robins have reddish-orange breasts. They look unusually plump in the spring. Robins sing little during the day, but much in the early morning and at sunset. They have various calls. When the robin flies, he steers and balances himself with his tail. He cocks his head, looking and listening for worms. When he finds a worm, he braces himself and tugs and pulls at it. The robin hops and runs.

A. Observe the robins building their nest.

O. Mother and father work together. They put dry grass, twigs, and string in the crotch of a tree or on a post or window sill, then bring mud to cement it. The robin sits in the nest and turns round and round, smoothing it with her breast. Nests are seldom used twice.

A. Watch the birds sitting on the nest.

O. Underneath the bird are usually four blue-green eggs. Mother and father take turns sitting on the eggs. It takes from eleven to fourteen days for the eggs to hatch.

A. Watch the baby robins.

O. The tiny babies have no feathers and cannot see. Their mouths are open all the time, chirruping and crying for food. Later the feathers appear. The breast of the young robin is speckled. His tail is not yet long enough to let him balance well. He is awkward when he first tries to fly, but learns quickly.

A. Watch other birds common to the locality.

O. Each kind of bird has its own coloring and its own habits in nest-making.

Possible discussion: What do the birds do for us? Why does the gov-

ernment sometimes make laws prohibiting the killing of some kinds of birds?

SQUIRRELS

A. When squirrels are near, put out peanuts and nuts with very hard shells. Observe the squirrels.

O. The squirrel picks up the peanut with his front paws. He turns it round and round, cracks the nut, drops the shell, and eats the nut. When he is satisfied, he tucks another nut into his mouth and scuttles off in a hurry.

A. Follow the squirrel and watch him bury the nut

O. Usually he buries the nuts with hard shells and the peanuts which he has not eaten.

A. Sit very quietly on the ground, holding a peanut in your outstretched hand.

O. If you are very, very still, a squirrel may come and take the nut.

A. Invite squirrels into the kindergarten by first placing a basket of peanuts just by the door and later moving them just inside.

O. If you do not frighten them and if you feed them, squirrels will become friendly.

A. Trim a Christmas tree for squirrels by tying peanuts on the tree. Place it outside the window.

O. Several squirrels may come to it.

Possible discussion: Squirrels like to eat nuts. If there are no nut trees in the vicinity, what do squirrels eat when we do not feed them? The ground will soften the hard shell of a nut. How do they store food for winter? How do we store our food for winter?

FARM ANIMALS

A. Visit a farm in the spring after the baby animals have been born (cow, sheep, pig, horse, duck, chicken, turkey) Listen to the mothers and the babies.

O. Each animal is different from the others. Each mother uses different sounds when she wants the babies to come to her.

A. Compare the babies with their mothers.

O. The babies are smaller. They are sometimes a different color. They are clumsy.

A. Note the homes prepared for each kind of animal.

O. Each animal thrives best in some special kind of home.

A. See what kind of food each animal eats.

O. Different animals eat different things.

A. Hunt for eggs if the farm is one where the hens roam over the barnyard.

O. Hens lay eggs in strange places, though usually they lay in the nests which the farmer provides.

A. See the eggs (chicken, turkey, duck) in the incubator.

O. The air in the incubator is kept at an even temperature. Every day the farmer turns the eggs. Eggs of different fowl are different. You can tell what will hatch from an egg by its size, color, and shape.

A. Watch a cow being milked.

O. The cow must be milked twice every day. If she does not have good grass and other good food, she will not give much or rich milk.

A. Watch the milk being separated.

O. This is a quicker way to get the cream than by waiting for it to rise to the top of the milk. The stable and pails and everything that touches the milk are kept very clean.

A. Watch the farm horses at work.

O. The horse pulls the wagon and the plow, the harrow and the drill, and the mower and the rake. In the fall he will help bring in the hay and grain from the fields. Some farmers use machinery in place of horses.

A. Inspect the barns and silos.

O. Food is stored for the animals to eat in winter.

HENS

A. Bring a setting hen and eggs to the kindergarten. Build a nest for her in a large cage, using hay, excelsior, or the grass from Easter baskets. Place the cage in a quiet place and visit the cage once a day.

O. The mother hen gets off her nest only to eat and drink. She turns the eggs with her feet and wings. The eggs hatch in three weeks.

A. Keep the mother hen supplied with food and water.

O. The mother hen likes corn, lettuce, and fresh grass.

A. Build a chicken house and yard outdoors for the mother hen and her chickens. Watch them there and feed them.

O. The baby chicks like well-chopped hard-boiled eggs, milk, lettuce, and a mash prepared from cracked wheat and corn. The mother hen teaches the chickens to scratch for worms and bugs.

A. Watch the chickens as they develop.

O. When they are first hatched they are all wet and thin-looking. Soon their down dries and they look fluffy. As soon as the chickens are dry, they can run about. When they are three or four weeks old, their feathers begin to grow. Then they try to fly.

A. Put up some poles for roosts.

O. When they are big enough the chickens like to go to roost. When they are little, they sleep under the mother's wings.

A. Watch the chickens drink

O. They have no muscles in their throats; so they hold up their heads and let the water run down.

A. After the chickens have been taken back to the farm, bring some turkeys, ducks, geese, or guinea hens to take their place in the yard.

O. Different fowl have different appearance and different habits and calls.

Possible discussion. What does each one of the animals do for people? Why do some farmers use machinery instead of horses? Why are most farms out in the country instead of in the city? Does a city need to have farmers near it? Why? How does the city get its milk?

DOGS

A. Go to some child's home to see a mother dog and her puppies.

O. The puppies are very wobbly on their legs when they are young. The mother dog has milk for them. She needs to have good food while she is nursing the puppies. She teaches her puppies. She calls to them, noses them around to put them where she wants them, and picks them up in her mouth. The puppies do not all look alike.

A. Bring a dog to kindergarten for a day's visit.[1] Build a play yard for him with blocks. Have milk, dog biscuit, and a bone ready for him.

O. The puppy likes to be petted for a while, but grows tired of being handled too much. He needs a time for quiet and rest. Care must be taken in picking up the puppy. Support him by putting your arm under his legs as you pick him up.

A. Let the dog exercise at rhythm time.

O. He will walk and run with the children. He cannot skip or dance.

[1] Pet rabbits, kittens, lambs, and goats also may be visited at the homes of the children or brought to kindergarten for short visits

WHITE RATS[1]

A. Bring a pair of white rats or mice to kindergarten. Keep them in an empty sandbox and provide a cage in which there is a wheel.

O. The rats will run about the sandbox, but will not jump out unless it is on the floor or very near a chair or other piece of furniture. They need exercise and get it by running in the wheel.

A. Keep a supply of food for them.

O. Rats like milk, bread, something green like lettuce, apples, sunflower seeds. A mash may be purchased for them. In winter it is well to give them cod-liver oil.

A. Notice their long sharp teeth. Put a bone in their cage.

O. They like to have something to gnaw on. If they do not wear down their teeth by gnawing, the teeth will grow too long.

A. Watch them clean themselves.

O. They lick and wash with their paws. They are very neat.

A. Keep paper in the cage. Just before nesting time, put in an empty chalk box.

O. The rats like to tear up papers. Just before the mother is to have her babies, the rats will busy themselves by making a nest of torn paper. The mother rat likes to hide her babies in the torn paper. She will fill the chalk box with the torn paper and keep the babies snug and warm and hidden there.

A. When the babies are born, remove the father rat from the cage.

O. The father rat is no help to the mother at this time. Sometimes he even does harm to the babies.

A. Watch the baby rats.

O. The mother has from eight to fourteen babies. The babies are tiny pink things without fur. They have long tails. They cannot see or run. They squeak for food.

A. Watch the mother feed her babies.

O. The mother rat has milk for the babies.

UNUSUAL ANIMALS

A. Visit a zoo. Observe the different animals.

O. There are many kinds of animals, which do not naturally live in

[1] White mice, guinea pigs, hamsters, and chipmunks may be brought in in place of white rats Chipmunks are interesting to watch and study, but they cannot be handled, and they are not so likely to reproduce in the kindergarten as are the mice, rats, guinea pigs, and hamsters The hamster is the most prolific of the animals mentioned The gestation period is but 18 days

this vicinity, but which can live here if special arrangements for homes and food are made. The raccoons need trees to climb. The monkeys must be kept warm in winter. The bears need a pool to splash in so that they may keep cool during the warm days. Each animal makes a different noise.

A. Report on animals seen at a circus. Make models of them from plasticine.

O. Elephants, ponies, monkeys, bears, zebras, tigers, lions, and giraffes all have distinguishing characteristics.

GOLDFISH

A. Select an aquarium, if possible rectangular in shape and with a wide top open to the air. Prepare it for goldfish. Have an inch of coarse sand in the bottom. Plant green water weeds in this sand. Put a small amount of water in it until the weeds become rooted. Then add more water very gently so as not to disturb the weeds.

O. The fish need air. The weeds help air the water and serve as a food. The gravel or sand holds the roots of the weeds in place, and makes the aquarium look neat and clean.

A. Put some snails into the aquarium.

O. The snails eat the green scum which forms on the sides of the aquarium and so help keep it clean. The snails are interesting to watch.

A. Feed the fish a few grains of prepared fish food once a day or every other day.

O. Fish will overeat and die if too much food is given them.

A. Watch the fish to see if any of them get spotted or if any begin to tip over on their sides. If this happens, take out the sick fish and put it in a bath of salt water for a day.

O. Water with considerable salt in it will often cure a sick goldfish.

GUPPY FISH

A. Fix an aquarium in a warm place or insert a heating unit. Introduce the guppies.

O. Guppies are tropical fish and need warm water if they are to grow. Keep the water temperature 70° or above.

A. Try to count the guppy fish.

O. They are so tiny that it is hard to count them. Sometimes they are as long as half an inch, but usually are smaller.

A. Watch the babies growing inside the mother.

O. You can see right through the mother. The babies are no bigger than a pinhead.

A. Keep many weeds in the aquarium.

O. The babies hide in the weeds so the big fish cannot catch and eat them.

Possible discussion: Different fish grow best in different surroundings. Some like warm water, and some cold. Most fish lay eggs, but guppies are born directly from the mother's body. What do we use fish for?

TURTLES

A. Bring a variety of turtles into the kindergarten.

O. There are snapping turtles, mud turtles, Japanese turtles, and other less common varieties. The Japanese turtles are small, with green backs and an under shell in a yellow design. The snapping turtle has a sharp, sawlike ridge on its back. The painted terrapin or pond turtle has a mottled red border on its upper shell and beautiful markings on the under shell.

A. Build a pen for turtles out of blocks. Put a large pan of water into the pen.

O. Some of the turtles like to be in the water practically all the time, others only part of the time.

A. Feed the turtles.

O. Turtles have no teeth. They like to eat earthworms and green water plants. Japanese turtles like ant eggs. Some turtles feed only under water

A. Bring in and examine a turtle egg.

O. The egg is soft, white, and leathery. The mother buries the eggs in the sand.

A. In the fall, put turtles in a box of dirt in a cool place.

O. The turtles will burrow down into the earth and remain there for the winter.

FROGS AND TOADS

A. From a slough or pond bring in toad or frog[1] eggs. Place them in an aquarium filled with water from a pond. The water should contain mud, stones, and sticks.

[1] Frogs' eggs may often be purchased from fish stores. The frog is a little slower than the toad in attaining maturity

O. There are hundreds of little white eggs in a jelly-like string. They will not develop in ordinary city water.

A. Watch the tadpoles as they hatch and develop.

O. At first the tadpoles are tiny, wriggling, jelly-like things. Then they take the form of a body and a long tail. The back legs develop first, then the front ones. The tail grows shorter as the legs and a distinct head develop. It takes from 25 to 60 days for a tadpole to develop the features of the grown toad or frog. In July or thereabouts the toad or frog will be ready to leave the water.

Possible discussion: There are some animals which live partly in the water and partly on dry land. How long can a frog or a turtle keep its head under water? How do frog and turtle eggs differ from hens' eggs? How do toads help the farmer? Of what use are turtles and frogs?

COCOONS AND MOTHS[1]

A. In the fall, collect caterpillars of various kinds.

O. The woolly caterpillar does not normally spin his cocoon until spring, but sometimes if he is brought into a warm room, he will spin it in the fall. If the Promethea caterpillar (large and green) is supplied with leaves from the ash, wild cherry, or lilac, he will make his cocoon by folding the leaf around him. The Cecropia caterpillar is a fat, warty creature most often found in orchards. If he is brought in on a branch of his chosen tree, he may spin a cocoon inside.

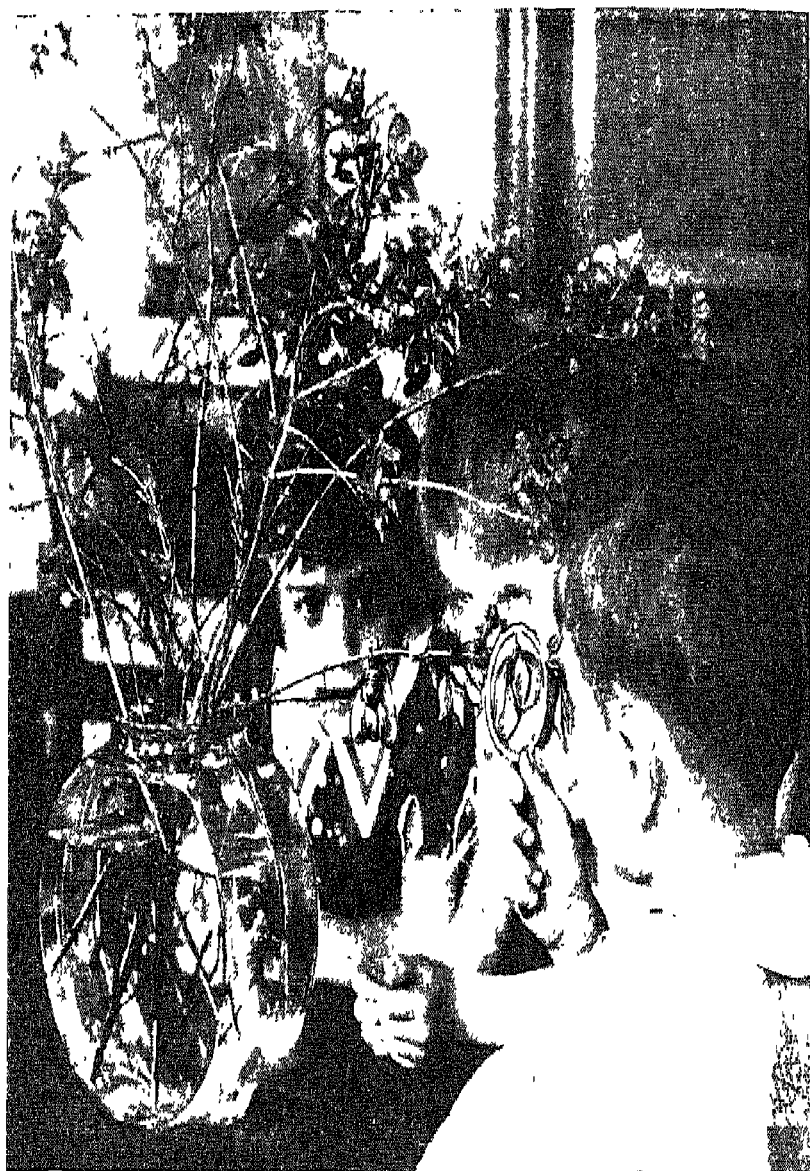
A. Watch the caterpillar spinning its cocoon.

O. The sticky thread is spun from the region of the head.

A. Gather cocoons in the late fall or early spring. Look for special kinds on special bushes or trees. Keep cocoons cool and moist through the winter by sprinkling them occasionally.

O. Different kinds of caterpillars spin different kinds of cocoons in different kinds of places. If left in the woods, the cocoons would be dampened by winter snows and rains. We must make their surroundings indoors as much as possible like their natural home, if they are to develop normally.

A. In April or May, bring in twigs of the bushes which serve as food for the kind of moth you are trying to raise. Put them in water to force the development of the leaves. Bring the cocoons into the

[1] The development of butterflies, bagworms, and praying mantises may be followed in similar fashion

University of Minnesota Kindergarten

A Promethea Moth Just Out of the Cocoon

warm room. Inspect the cocoons every day. Hold a cocoon for a few minutes in a gently closed hand.

O. Some day you will feel something move inside the cocoon. This is the pupa wriggling. After days of wriggling, he will break a little hole in the end of the cocoon.

A. Watch the moth work its way out of the cocoon.

O. The moth comes out of the end of the cocoon. At first the wings seem small and wet, and folded close to its caterpillar shape. After an hour or so, they will be stretched out. The male and female have different wing markings.

A. Cut open a pupa case which shows no sign of life.

O. Each kind of moth, each cocoon, and each pupa case is different from that of other kinds.

A. Watch the mother laying her eggs. If a piece of soft silk is provided, she will probably lay them on that.

O. The eggs are fastened onto the surface with a sticky substance. The eggs are brownish white The moth lives only a few days.

A. Watch the eggs hatch. Put them near the young leaves.

O. The tiny grubs must have food if they are to develop. If you do not have the right kind of leaves for them, they will die.

Possible discussion: In how many forms do we find most living creatures? What advantage is there to different forms? Compare different creatures which have wings. What advantage have winged creatures over those which have no wings? Is there any advantage for the creature which makes a cocoon that is hard to find?

BEES[1]

A. In May, get an exhibit glass case containing a section of hive and a swarm of bees. This case may be kept in an open window or may be connected with the outside by a wide glass tube. Watch the bees.

O. The bees go in and out through the tube, bringing back pollen (or bee bread) and nectar from neighboring flowers. They carry the pollen in leg pockets and nectar in honey stomachs. They store these foods in the cells.

A. Watch the queen bee.

O. The queen is longer and thinner than the other bees. Her

[1] Ants and grasshoppers may also be observed in glass cases in the schoolroom.

markings are different. She puts eggs into each of the cells which have been made ready by the worker bees.

A. Watch the other bees at work.

O. The workers bring pollen and nectar. The drones are idlers.

A. Observe the cells of the queen bee.

O. They are larger than the ordinary cells. The bees which are to be queens are fed different food by the workers.

A. Watch the bees "dance."

O. The dances seem to mean different things, such as "Come, there is much nectar or much pollen," or "Dust off my wings and clean me off."

A. Watch the new bees emerge from the cells.

O. They are practically as large as the grown bees. They begin to work at once.

Possible discussion: What advantages are there in having people work together? Why should there be so many worker bees when there is only one queen to lay the eggs? Why do we call some people "drones"? What other creatures live in groups or colonies? In what ways is life made easier by group living?

PEOPLE

A. Look at your skin.

O. Your skin is lighter or darker than the skin of some of the other children in the group. Some people have very much darker or very much lighter skin than yours. Different families have different skin coloring. Different groups of people, different races, have different skin coloring. Their blood is like yours but the color of their skin happens to be different.

A. Are your eyes blue or brown or green? Are they large or small eyes? Do you have light or dark hair? Is your hair straight or curly? Are you tall or short?

O. Every person (except in the case of identical twins) has a different appearance from every other person. Wouldn't it be uninteresting if we all looked alike? How could we tell one person from the other?

A. Take turns in reporting the kinds of work which your fathers do.

O. There are many different kinds of work to be done. If all people did one kind of work, then we wouldn't have anybody to do all the other kinds which need to be done. Suppose everybody were a

plumber; a banker; a carpenter; a circus clown. Why would that be a good or bad thing?

A. Take turns in reporting the kinds of work your mothers do.

O. Many mothers are busy with homemaking. Others are doing some of the same work that fathers do

A. Let each child tell what he or she would like to be when he grows up.

O. Different people like to do different things.

A. Walk around the neighborhood and list all the different kinds of work which you see people doing.

O. Many new kinds of work will be discovered, and the need for many kinds of workers will be more fully appreciated.

A. Visit such places as the fire station, the grocery store, the greenhouse, the market, and the dairy. Or go out specifically to see such people as the traffic officer, the delivery men, the truckmen, the steam-shovel operators, the painters, the carpenters, the mailmen, the street-car motormen, etc., at their work.

O. All these men are contributing to the welfare of the community in the work they are doing. They are also earning money that can buy food and clothing and other things which they may need or desire.

A. Invite persons who speak a foreign language to talk with your group.

O. At first the sound of the foreign language is amusing, but when certain phrases are translated and tried by the children, the sound does not seem so strange or unusual. Shortly the children will learn to appreciate not only that there are many different languages used, but also that even though these people do not speak the children's language perfectly, yet they are "lucky" because they can speak more than one language.

A. Have picture books with foreign texts on your library shelves.

O. We can enjoy the pictures even though we cannot always translate the text. People the world over have certain things which they all enjoy.

A FEW SIMPLE MECHANICAL FORCES AND DEVICES

A. Try to move a very heavy box of blocks. Now put the same load on a truck.

O. The load can be carried much more easily on wheels.

A. Suspend a pulley from the top of the jungle gym or some other high place. Put a rope around the pulley and fasten to it a weight which is almost too heavy for you to lift. Now pull on the other end of the rope.

O. You can lift fairly easily the same weight with the pulley and rope which you could scarcely lift by hand.

A. Try to pry up a piece of wood which has been firmly nailed to a plank.

O. The longer the prying tool, the less energy you will have to use to separate the two pieces.

A. Tie a basket onto one end of the teeter-totter and put some heavy blocks in the basket. Now go to the other end of the teeter-totter and try to make the basket go up in the air.

O. At first the basket may be very hard to raise, but if you will pull the board toward you so that you have more and more board on your side of the balancing frame, you will find that the load becomes increasingly easy to lift.

A. Ride a tricycle very slowly up to a line. Try to stop exactly on the line. Now ride it very fast and try to stop on the line.

O. It is much easier to stop when going slowly than when going fast.

A. Ride a tricycle up to a line on a dry sidewalk and try to stop exactly on the line. Now pour some water on the sidewalk and try to stop just on the line.

O. It takes longer to stop on the wet than on the dry pavement. The wheels slip and slide on the wet pavement and do not hold the tricycle back.

A. Using the same kind of blocks, build two towers of equal height. Make the first tower with a small base and the second with a broad base.

O. The tower with the broad base is much more steady than the tower with the small base.

A. On a set of table scales place one at a time, a cup of steel ball-bearings, a cup of sand, and a cup of sunflower seeds.

O. No two of the filled cups will weigh the same.

A. Make a weighing device by fastening the exact center of a long block to a half cylinder. Place objects on the opposite ends of the long block of wood.

O. The end of the block on which the heavier weight rests will go down first. Check the accuracy of your scales with real scales.

A. Make a parachute. Tie strings to the four corners of a handkerchief, or any square of cloth. Tie the ends of the pieces of string to a single weight such as a metal washer. Hold the string, the cloth, and the weight in your hand, and throw the parachute into the air.

O. As the force of gravity starts to bring the parachute down, the air will push against the cloth and the parachute will sail rather than fall to the ground.

A. Make a pointed boat from a flat piece of wood. Work with or watch the teacher as she helps you make it into a paddle-wheel boat. Insert the paddle wheel between the two arms which are formed by sawing out the back middle section of the boat. Before inserting the paddle wheel, put two slightly twisted rubber binders around the axle of the paddle wheel. When the axle is in place, fasten the other ends of the binders to the back of the boat. Turn the paddle wheel round and round so that the binders have to stretch to their limit. Put the boat in a tub of water.

O. The boat will rush forward as the paddle wheel unwinds. The paddle wheel makes the boat move as the paddles push against the water.

A. Enumerate as many devices as you can think of which help people to move.

O. Scooter, roller skates, tricycles, cars, boats, escalators, airplanes, etc.

A. Enumerate as many devices or machines as you can think of which help people to do their work.

O. Steam shovels, derricks, cement mixers, piledrivers, vacuum cleaners, sewing machines, telephones, lawnmowers, etc., etc.

Possible discussion: All these devices have been developed because people have experimented and kept studying and learning more and more about how to control and utilize the elements and forces of nature. Now men we call scientists are learning to utilize new elements and to produce new forces. Men now know about atomic energy and it is hoped that one day they will learn how to put this energy to good purposes.

It is assumed throughout the foregoing discussions that the children will be encouraged to observe the beauty, power, and intricacies of

nature, the interdependence of man and nature, the interdependence of men, and man's power over nature. Some effort, such as the reliving of the experiences through dramatic play or manual activities, or the recording of the experiences through pictures or the dictating of letters, should be made to summarize or check back upon the experience, but in no sense should the kindergarten child be held responsible for giving back a long verbal factual report of the experience. As stated earlier in this chapter, the purpose of natural and social science in the kindergarten is not to supply the child with a vast fund of scientific information; rather it is to help the child to build up for himself an inquiring mind and a seeing eye. Oftentimes a bit of poetry is the best possible summary of either a natural- or social-science experience. Sometimes an idea which one has been struggling to formulate is found tersely set forth and summarized in a brief bit of poetry. *The Golden Flute,** with its detailed index of interests and activities, offers many poems which might be used in this manner.

SUMMARY

In any community we find experiences which are of great interest and of great educational value to young children. Some of these experiences belong to the realm of natural science; some belong strictly to social science, most of them have a natural-science basis and a social-science implication. The number and kind of these experiences which will be offered to any kindergarten group will be determined by the interests of the children, the offerings of the neighborhood, and the knowledge of the teacher. It is most important for the teacher to know the possibilities of the community, to have accurate information on natural science and to understand the social-science implications of the experiences which the kindergarten children are having.

QUESTIONS AND PROBLEMS

1. In the 17th century, Comenius wrote that in the first six years the child may begin to know of "natural things . . . the names of the elements, fire, air, water, and earth, and learn to name rain, snow, ice, lead, iron . . . trees and some of the better known and more common plants, violets, grasses, and roses. Likewise the dif-

* See reference 52, p. 219

ference between animals; what is a bird . . . Of optics . . . what is darkness . . . light, and the difference between the more common colors, and their names . . . In astronomy, to discern among the sun, moon, and stars. . . . In geography, to know whether the place in which it was born and in which it lives be a village, a city, a town, or a citadel; what is a field, a mountain, a forest, a meadow, a river. . . . In chronology . . . to know what is an hour, a day, a week, a month, a year; what is spring, summer, etc. The beginning of history will be to remember what was done yesterday, what recently, what a year ago, what two or three years ago. . . . In politics, that there is in the state a chief ruler, ministers, and legislators, and that there are occasional assemblies of the nation. . . . The principles of dialectics may be so far imbibed as that a child may know what is a question, and what is an answer, and be able to reply distinctly to a question proposed, not talking about onions when the question is garlic. . . . Arithmetic . . . be able to count to 20 . . . and understand what is an even and what an odd number; likewise that the number 3 is greater than 2, and that 3 and 1 makes 4, etc. In geometry, to know what is small or large . . . thin or thick . . . an inch, a foot. . . . Music will be to sing from memory some little verses from the Psalms or hymns. As to mind and hand . . . to cut, to split, to carve, to arrange, to tie, to untie, to roll up, and to unroll. . . . Grammar . . . able to express in his own language so much as it knows of things . . . Care must be taken as to the method adopted . . . because . . all children are not endowed with equal ability, some beginning to speak in the first year, some in the second, and some in the third."

Change this selection so that it applies to the present day.

2. From a university catalogue, we find the following subjects covered which Comenius did not specifically mention in the quotation given above: Agriculture, Anatomy, Anthropology, Architecture, Art, Bacteriology, Forestry, French, German, Greek, Home Economics, Italian, Journalism, Latin, Library Methods, Military Science and Tactics, Philosophy, Preventive Medicine, Psychology, Scandinavian, Sociology, Spanish, Speech, Veterinary Medicine. State for each of these subjects what beginnings, if any, could or should be given in the kindergarten.

3. For each of the following events which might be observed or reported by kindergarten children, list the natural- and the social-science information involved, and point out the implications which a teacher might lead her children to make.
   a. Jack's family ran out of gasoline while they were on a country road.
   b. Helen reports that her family has a new telephone.
   c. Mr. Smith broke his leg and is in the hospital.
   d. Dora's sister was christened yesterday.
   e. The postman has brought a special-delivery letter for the teacher.
   f. The electric-light company is putting up a new pole in place of an old one.
   g. There is a sign beside the lake which says, "No Skating."
   h. Two children in the group have the same first and last names, but one of them has a middle name while the other has not.

SELECTED REFERENCES

Comstock, Anna B., *Handbook of Nature Study*, Slingerland-Comstock Publishing Co., Ithaca, New York, 1939 (revision).

Craig, Gerald S., *Science in Childhood Education*, Bureau of Publications, Teachers College, Columbia University, New York, 1944.

Croxton, W. C., *Science in the Elementary School* (including an activity program), McGraw-Hill, New York, 1937.

Garrison, Charlotte G., *Science Experiences for Little Children*, Charles Scribner's Sons, New York, 1939.

Parker, Bertha, and others. The Basic Science Education Series

Primary: An Aquarium; Animals and Their Young; Animals Round the Year; Animals That Live Together; Birds in the Big Woods; Doing Work; How the Sun Helps Us; Insect Parade; Pet Show; Plants Round the Year; Useful Plants and Animals; Water Appears and Disappears.

Intermediate: Air About Us; Animals of the Seashore; Animals of Yesterday, Animals We Know; Animal Travels; Birds; Clouds, Rain and Snow; Dependent Plants; Earth a Great Storehouse; Electricity; Fire; Fishes; Flowers, Fruits, Seeds; Garden and Its Friends; Garden Indoors; Gravity; Insects and Their Ways; Living Things; Machines; Magnets; Plant and Animal Partnerships; Plant Factories; Reptiles; Saving Our Wild Life; Scientist and His Tools; Seeds and Seed Travels; Sky Above Us; Sound; Spiders; Stories Read From the Rocks; Thermometers, Heat and Cold; Toads and Frogs; Trees; You as a Machine; Water; What Things Are Made Of.

Junior High: Adaptation to Environment; Ask the Watchman; Balance in Nature; Beyond the Solar System; Earth's Changing Surface, Earth's Nearest Neighbor; Fire, Friend and Foe; Foods; Heat; Light; Insect Friends and Enemies; Insect Societies; Life Through the Ages; Light; Matter and Molecules, Our Ocean of Air; Science or Superstition; Soil, Sun and Its Family; Water Supply; Ways of the Weather. Row, Peterson and Co., Evanston, Illinois, 1941–1947.

Reed, Mary M., and Wright, Lula E., *The Beginnings of the Social Sciences*, Charles Scribner's Sons, New York, 1932.

Stevens, Bertha, *How Miracles Abound*, John Day Co., Inc., New York, 1941.

Zim, Herbert S., *This Is Science*, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D C., 1945.

Audio-Visual Experiences in the Kindergarten

UP TO the present time the kindergarten has probably used audio-visual methods in education more extensively or at least as extensively as any other unit in the school system. Perhaps the terminology has not designated the methods as those of audio-visual education, but when one analyzes the kindergarten program, one finds that most of the activities engaged in by the five-year-olds are those which afford opportunities for learning through a variety of sensory experiences. Learning in the kindergarten is in no sense limited to those ideas and understandings which are conveyed solely through verbal and visual symbols. Learning in the kindergarten comes about through a wide variety of experiences, many of which are concrete and direct. If, for example, the kindergarten group is discussing squirrels and the way in which they prepare for winter, the information is not limited to that supplied by spoken and written words. Rather, the children go outside to observe and to listen to the squirrels as they scurry about the yard gathering acorns or perhaps coming to take the peanuts which the children offer. The children observe as the squirrels eat their fill and then tuck the extras in their cheek pouches and scuttle off to bury them in the ground or to store them in their holes in the trees. These firsthand experiences and observations are confirmed and supplemented by posted pictures, book illustrations, dramatizations, the use of art materials, story and song experiences and, whenever possible, by projected still or moving pictures.

Learning Through a Variety of Experiences. The whole history of early childhood education is filled with the effort of educators to pro-

vide opportunities for learning through a variety of experiences rather than through verbal and visual symbols alone. As far back as the fourteen hundreds and early fifteen hundreds, we find Desiderius Erasmus trying to combat verbalism in education by advocating that children should be acquainted with familiar objects and animals Erasmus not only discouraged mere word and memory learning but he suggested that such things as stories, pictures, and games and other informal methods of teaching be used in the education of young children. In the sixteen hundreds John Comenius produced the first picture book for children. The book, called *Orbis Pictus*, compares in some respects quite favorably with some of our newer pictorial educational materials. Each item in the pictures is numbered, and below each picture can be found both the English and the Latin names of the items depicted. Many of the statements which Comenius made concerning education are as modern as their counterparts in our own education and child-development books. Comenius suggested, among other things, that children should have pictures before they go to school, for both their pleasure and their enlightenment; that they should have pictures "that they may see nothing which they know not how to name and that they can name nothing which they cannot show." Further, he suggested that models or actual samples of the things studied be in the school, and he made a plea for the children to have opportunities to express what they know through pictorial delineation.

Jean Jacques Rousseau, in the seventeen hundreds, criticized the sheer verbalism of the education of his day. He suggested that the child's most profitable learning came through firsthand experience, and he deplored the fact that so much emphasis was put on the memorization of facts. Late in the seventeen and early in the eighteen hundreds Johann Pestalozzi became interested in the "object method" or the method of sense perception in teaching. He found untold numbers of opportunities for children to learn through actual experiences rather than simply through verbal symbols. He and others of his time made great fun of some of the parrot-like repetition of facts often called learning.

Friedrich Froebel in the eighteen hundreds stressed the importance of sensory experience in learning, and Madame Maria Montessori in the early nineteen hundreds went so far as to contend that a great

part of early childhood education might well be a matter of training through sense perceptions. John Dewey and others of our own time have stressed the importance of building up learnings and corroborating facts through a variety of media and experiences. Through the centuries those who have best understood young children have pointed out the futility of trying to teach solely through the use of abstract symbols; they have stoutly contended that the most profitable learning comes through a wide variety of experiences.

Audio-Visual Education in Its Broadest Sense. In thinking of audio-visual education, we must guard against the somewhat common error of confusing the field of audio-visual education with the materials and the tools of the field. So much emphasis has been put on the modern tools and so many of the tools are so startlingly new to education that the error is understandable. Our scientific age has provided us with radios, recorders, still films, motion pictures, the modern stereoscope, and even television. With all these, as educators, we must familiarize ourselves, but we must not overlook the many other experiences in our daily living which also provide opportunities for audio-visual education.

In its broader sense, audio-visual education includes at least seven and according to some categories many more types of experience. Edgar Dale, in his book entitled *Audio-Visual Methods in Teaching,** has set up what he calls the "cone of experience." Each of the divisions in his cone represents a stage between direct experience and pure abstraction. The cone, as he suggests, "is merely a visual aid to explain the interrelationships of the various types of audio-visual materials . . . and shows that the sensory materials can be readily classified as they move from the most direct to the most abstract kind of learning." At the broad base of the cone we find that learning involves doing, and that direct experience, contrived experience, and dramatic participation form ascending levels of the base of the cone. In the middle section of the cone we find that the experiences are less direct, and that learning results from *observing* rather than doing. In rising levels, those experiences which provide opportunities for new learning are listed as demonstrations, field trips, exhibits, motion pictures, radio programs, recordings, and still pictures. At the

* See reference at end of chapter

tip of the cone we find that the experiences are increasingly abstract in their nature and that new learning results from the *interpretation of visual and verbal symbols*. It is suggested that many of the experiences may overlap and blend into each other but roughly the "cone of experience" can be conveniently subdivided into experiences involving (a) doing, (b) observing, and (c) symbolizing.

Kindergarten Experiences Which Provide Opportunities for Audio-Visual Education. There are of course hundreds of kindergarten experiences which might provide opportunities for audio-visual education. But for the purpose of clarifying our own thinking, let's consider together just a few of those experiences which might fit into the categories mentioned above. Because the concrete and direct experiences are at the broad base of the cone, it may have been assumed that these experiences are first and always the most desirable. At the outset, suppose we look into this assumption. Concrete and direct experiences are valuable. We do need many firsthand experiences and yet it is conceivable that in some instances the firsthand experience would be relatively meaningless if it were not broken down or supplemented by other experiences. Suppose the question arose as to how a locomotive can make a "whistle sound." It is probable that even though the children were taken to a locomotive and permitted to operate or to observe the operation of the whistle control, they would learn very little about how the "whistle sound" was produced. The children would, in all probability, learn much more about how a whistle sound is produced if an adult would help them to see and hear what happens (a) when air is forced through a small opening as through a small bottle or the lips; or (b) when steam forces its way through a small opening as in the whistling teakettle. In this instance is it not quite obvious that the observation of the demonstration would offer a better learning opportunity than the firsthand direct and concrete experience might have offered? Again, it is quite possible that a firsthand experience might be relatively meaningless if it were not supplemented by a variety of other experiences. For example, a group of children might actually have the opportunity to go to a fire station to see exactly how every piece of equipment worked, and yet if the group did not have opportunities to have their firsthand experiences supplemented, organized and summarized through other

experiences such as discussions, dramatizations, picture-story materials, still and moving pictures, their learning might be spotty indeed. As we run through the following sampling of classified experiences we must remember not only that in specific instances one kind of experience may provide a better learning situation than another, but we must also remember that in general those experiences which supplement each other tend to strengthen the learning.

SPECIFIC KINDERGARTEN EXPERIENCES INVOLVING DOING

Direct Experiences

Planting a garden
Making a collection of seeds
Making place mats for a party
Setting tables for luncheon
Caring for pets or sharing housekeeping responsibilities
Making furniture for the play corner
Making Christmas gifts

Contrived Experiences

Setting up a store in the kindergarten
Experimenting with models of trains, derricks, elevators, etc.
Making a fire engine, train, trolley, or bus
Making models of harbor or street traffic
Building with blocks a city, farm, county fair, station, airport, etc.

Dramatic Participation

Playing house in the doll corner
Playing traffic officer, airpilot, fireman, deliveryman, storekeeper, etc.
Staging a play radio performance
Dramatizing stories from books, or making up and dramatizing a story
Playing teacher, doctor, nurse, etc

SPECIFIC KINDERGARTEN EXPERIENCES INVOLVING OBSERVING

Demonstrations

Observing a demonstration of the way in which the fire extinguisher works
Watching and listening as a guest musician plays his instrument
Watching a guest artist as he models in clay, sketches, or paints
Observing as the teacher cuts open a cocoon from which the moth has already emerged
Sitting back and watching the rhythmic demonstrations or gymnastic stunts of others
Observing to see how a certain child has made a particular article

Field Trips

Going out into the neighborhood to see how a steam shovel works
Going outside to observe the signs of seasonal change
Making a trip to the greenhouse to get rainwater for the fish
Going to a museum
Going to an aviary or a zoo
Exploring the building, health unit, principal's office, custodian's quarters

Exhibits

Having in the room a special museum case and changing exhibit materials; e.g., birds, animals, insects
Having a place for collections of such things as birds' nests, cocoons, seeds, leaves, stones, etc.
Going to other rooms to see special exhibits, e.g., Easter eggs, dolls and toys of different lands, etc.
Having models of different modes of transportation on display
Having samples of processes on display, e.g., cotton in the boll, ginned cotton, baled cotton, cotton twisted into thread and woven into cloth

Motion Pictures

Watching movies of the children's own school experiences
Watching movies of the school experiences of other children
Watching movies which portray the action in stories or songs
Watching pictures showing the wonders of nature; of bird and animal life in particular
Following, through a movie, an extensive process such as making a house, running a farm, taking a train, boat, or plane journey

Radio

Tuning in a "school-of-the-air program" and listening to stories, dramatizations, science reports, music and art experiences
(Television now offers opportunities for learning through seeing as well as through hearing.)

Recordings

Listening to stories both old and new
Listening to the recordings which sometimes accompany the still films or movies
Listening to dramatizations
Listening to music from the appreciation angle
Listening to recordings which may have come over the radio when the children were not in school

Still Pictures

Looking at illustrated text or story books
Looking at posted pictures; e.g , photographs, paintings, drawings, etc
Looking at pictures through the stereoscope
Looking at projected opaque pictures
Looking at film slides or film strips

SPECIFIC KINDERGARTEN EXPERIENCES INVOLVING SYMBOLIZING

Visual Symbols

Making and following with the teacher a large chart of the garden planting
Referring to room charts which give the location of individual lockers, beds, table arrangements, etc.
Picking out specific buildings or streets on pictorial maps
Following on the map or globe a journey being made by one of the group
Outlining on paper or the blackboard the imaginary boundaries of the play yard
"Reading" pictures, cartoons, and comic strips; e.g., enumerating, describing, and interpreting
Identifying locker tags, page numbers, familiar words or phrases in a picture-story book

Verbal Symbols

Reporting an experience to the group—a great step beyond showing and telling
Grasping meanings of new words through context or supplementary material
Grasping meanings of new words through the teacher's seemingly casual use of synonyms
Playing games in which words must bear meanings before right action can be produced; e.g., "True-False": "Clap once if the statement you hear is false." "Raise your hand if it is true."
Playing games in which words and not actions must be followed; e.g., "Do as I say but not as I do."
Following directions in which of all the words spoken a single word or phrase is the key; e.g., "This is to be a turn for anyone who belongs to this kindergarten, who is sitting on the floor, who worked with clay today, who lives at 3416 Smith Avenue."

As we follow the kindergarten experiences all the way from the base of the cone on up to the tip, it is obvious that words are constantly acquiring content and in so doing they crystallize experiences,

As words become meaningful we are relieved from the burden of objects and things. When we can manipulate ideas with words, we have achieved a certain degree of freedom. One of the greatest difficulties with words, however, is that they come to symbolize or stand for specific experiences with specific people. The more broad and the more common our experiences can be, the more readily we will be able to use words as media for accurately conveying ideas. As an illustration of the fact that a specific word or phrase may convey one meaning to one person and quite a different meaning to another, let me cite an experience which I once had while driving in a London street. I was doing what seemed to me very well considering the "keep-to-the-left traffic" and all the "circles" and "circuses" I had to contend with. But as I prepared to make a particular turn, a man stepped up, tipped his hat, and said, "That's a dumb turn you're making, madam." It made me furious to have him comment so scathingly upon my driving! And it wasn't until I had proceeded half way up the block and found a sign saying "Dumb Turn" that I appreciated his courtesy. Apparently "Dumb Turn" in England is synonymous with "Dead End Street" in America.

All along the way it should be a purpose of the teacher to help children add not only new words but new meanings to their words. If words meant pretty much the same thing to all people, a tremendous amount of misunderstanding would be obviated. One of our chief responsibilities in working with children should be that of providing a variety of experiences for all children so that words can come to convey ideas which are almost as clear-cut as direct firsthand experiences themselves. Audio-visual education provides many opportunities for a variety of experiences, and with many of the newer tools of the field we should familiarize ourselves. In the days and years to come, if the new tools are used wisely and well, audio-visual education can do much to bring to many people common understandings.

SOME OF THE NEWER TOOLS OF AUDIO-VISUAL EDUCATION

The Stereoscope

The stereoscope, though it was sometimes found in our grandmothers' or great-grandmothers' parlors, is today an instrument which can be classed among the newer visual-education tools. The modern stereoscope is made in several sizes, but the one best adapted to the use of kindergarten children is a plastic instrument

only slightly larger than a pair of binoculars. It is procurable in most instances at either department stores or camera shops and costs approximately $1.50 to $2.00. A disc, or reel, containing seven pairs of stereoptic Kodachrome pictures may be easily slipped into the instruments and then, simply by clicking a tiny lever and holding the instrument up to the eyes, the pictures appear in full color and in three dimensions. There are at present something over one hundred and fifty film discs available, and the subject matter ranges from the Story of the Three Bears to Colonial Williamsburg and Marine Studios. The reels themselves are not expensive. They may be purchased for as little as $.35. The instrument is light in weight and can be easily handled by kindergarten children.

The Opaque Projector

The opaque projector is a machine which permits a picture from a book, a post card, or any flat picture not larger than 6″ x 6″ to be flashed on the screen in its original color. The opaque projector is excellent to use either in connection with science or storytelling experiences. Sometimes illustrations from old books can be salvaged for use. The machine, which is bulky and not easily transported, is sometimes called a Delineascope, a Baloptican, or a Reflectoscope. In most cases, the children would go to the room where the machine is set up to view the pictures.

*Film-Strip Projectors**

The film-strip projector is used for projecting 35 mm. films. The pictures shown on the screen are, as the name suggests, still and not moving. In many ways this is an advantage, for it affords opportunities for detailed observation and discussion. The film rolls cost approximately $1.50 to $3.00 apiece and each roll contains from fifteen to fifty pictures. The films come either in black and white or in colors. Sometimes the film-strip machine can be adapted for showing the small 2″ x 2″ slides which are available also either in black and white or in colors. It is becoming more and more common for children to have photographic slides at home which they would like to share with the school if a machine were available for their projection at the school. The machine itself is light in weight, is easily transported and simply operated. The range of subject matter depicted in still films and small film slides is already great, and many new strips and slides are being placed on the market.

*The Slide Projector***

The slide projector, a modern form of the old magic lantern, is a machine which is frequently found in use in classrooms. Both photographic and handmade slides can be used with the machine. The slides are transparent and are usually 3½″ x 4″ in size, though

* See reference, p. 90.

** See reference, p. 90.

the 2″ x 2″ slides mentioned above are coming to be very popular. Handmade slides can be made by placing glass or cellophane over the picture to be copied, tracing the outline, and coloring the picture with transparent colors. For materials to be used in making slides, see the Keystone catalogue listed under sources of audio-visual materials at the end of this chapter. Professionally made slides may be purchased for from $.55 to $1.35 per slide.

Motion-Picture Projectors

The motion-picture projector is seldom the property of a kindergarten. The machine is usually owned either by the school or by the school system. Motion pictures provide wonderful educational opportunities for older children, but so far as kindergarten children are concerned, they are often confusing and confounding. The action, in most cases, moves so quickly before the eyes and so much takes place in a short period of time, that the five-year-old often gets a very distorted idea of what is really happening in the film. If the five-year-olds as a group are to see moving pictures, it would be well to limit the experience to very brief showings which can be run through more than a single time. It is not in the interests of five-year-olds to go to a general school auditorium for the viewing of a forty-five- to ninety-minute film. There are, of course, some movie films which supply in a simple and direct way desirable information and interesting entertainment for five-year-olds, but most of the materials could better be presented to the kindergarten children through still films. Films cost around $50 to $60 and can be rented for approximately $3.50 per day.

Still Films with Recordings

There are some still films, slide films, and film strips which are accompanied by their own recordings. The recordings can be played on the phonograph while the pictures are flashed on the screen. The combined experience seems very satisfying to five-year-olds. The recordings, however, are expensive (approximately $6.00 per volume), and in many cases a running story read or told by the teacher could be quite as satisfying an experience. Sometimes the musical accompaniment recorded on the record adds much which would not be supplied by spoken words.

Recordings

Almost daily new material is coming to us on records. Many of the newer records for young children are being made of an unbreakable substance. There are some excellent recordings of songs, stories, and dramatizations, as well as some fine new orchestral performances for young children. For specific references see the listing of records at the end of Chapters XIII and XIV.

Radio Programs

There is still not too much which comes over the radio which is

adapted to the group listening of five-year-olds. Some of the "school of the air" stories and dramatizations, as well as some of the newer musical recordings and the art and science presentations, are excellent; but even many of these might better be reserved for older children. With the further development of television, perhaps the radio will have more to offer which will be better adapted to the group experience of five-year-olds.

The Mechanics of Handling Audio-Visual Materials. In our American schools we look to our public libraries as distributors of much supplementary educational material. From some of the libraries in our larger cities we can obtain not only books but exhibit materials, films, and records. As the field of audio-visual education has broadened, the schools themselves have come to recognize the need of having within their own organizations a system for handling the many new materials now considered essential to modern education. Every school and every schoolroom should have some equipment and material of its own. But to have on hand in any one school or in any one room all the materials which might conceivably be used in any one year would be a waste of both money and space. Many school systems now have a department or committee which functions as the co-ordinator of audio-visual materials. Through this department or committee, materials are distributed and kept in repair. The individual teacher can make her request for loan materials directly to the committee. They, functioning much as our public libraries now function, will be able either to provide the materials or to tell her when the materials will be available for her use. In most cases, early in the year, the teacher can make a tentative list of materials which she feels she may need during the semester or year. This list, however, ought not to be final in any sense. In many instances, experiences will arise throughout the year which will make certain materials more profitable to use than others. The teacher should have the privilege either to cancel her orders or to add new ones as the year progresses.

SOME SOURCES OF AUDIO-VISUAL MATERIALS AND INFORMATION

1. The Association for Childhood Education, 1200 15th St. N.W., Washington, D.C., in co-operation with The Association for Supervision and Curriculum Development, the NEA, and The Association for Student Teaching, put out in 1947 a bulletin by

Margaret Hempel, Edgar Dale, and Marie Quick, called *Films, Film Strips and Records Interpreting Children and Youth.* Among other things this bulletin includes a listing of films on child study and child development. It also includes suggestions as to where films may be obtained. Price $.35.

2. The Department of Visual Instruction of the National Education Association, 1912 Illinois St., Lawrence, Kansas, has put out a pamphlet by L. Hettershaw, called *Simple Directions for Making Visual Aids.* Price $.15.
3. *The Educational Index,* a volume found in most college and city libraries, has sections called "Audio-Visual Aids" and "Teaching Aids and Services." In these sections are listed bibliographies of magazine articles dealing with audio-visual teaching aids.
4. The Federal Security Agency, U.S. Office of Education, Washington, D.C. has a 1941 revised pamphlet called *Sources of Visual Aids for Instruction in the Schools, No 8* In the pamphlet may be found sources of films, film strips, lantern slides, charts, pictures, posters, maps, globes, exhibits, and specimens. Price $.15.
5. The Keystone View Company, Meadville, Pennsylvania, has a publication called *Keystone View Co. Catalog* in which directions are given for making 3½" x 4" slides. No charge.
6. The Recording Division of the New York University Film Library, New York, publishes a *Catalog of Selected Educational Recordings.* They will also supply annotated lists of recordings organized under subject matter headings.
7. The Society for Visual Education, Inc., Chicago, Illinois, will send free of charge its catalogue called *S V.E. Educational Motion Pictures.* Under topical headings, it gives brief descriptions not only of motion-picture films but descriptions also of educational film strips and 2" x 2" slides.
8. State departments of education, the state colleges, and state universities are often sources of information concerning audio-visual materials. In many instances films, film strips and other materials may be rented directly from them. State universities frequently have available pamphlets on their "school of the air" programs and they usually appreciate comments and suggestions which teachers and children may have to make about the broadcasts.
9. The Still Film Co., Inc., Hollywood 46, California, makes available to the public its *Still Film Complete Library Catalog.*
10. The University of Iowa Extension Department, Iowa City, Iowa, put out, in the school year 1946–47, a *Catalog of Visual Aids for Classroom Use.* This catalog should prove useful to those who are eager to acquaint themselves with both the tools and the experiences through which new learning can be brought to the classroom.

SUMMARY

The method of audio-visual education is not new to early childhood education. Those who have best understood children through the centuries have contended that the most profitable learning comes through a wide variety of experiences. In its broadest sense, audio-visual education is concerned with many experiences, the main categories of which may be listed under three headings: (1) doing, (2) observing, (3) symbolizing. Audio-visual experience should not be confined to a single category. Since experiences sooner or later tend to be crystallized in words, educators should make an effort to see that words come to be symbols for a wide variety of experiences. As words become meaningful, they relieve society from the burden of objects and things. Every teacher should acquaint herself with the new tools of audio-visual education. It would be a waste of both space and funds to attempt to have each building supplied with all the tools of the field. Schools and school systems need to have some sort of organization whereby the tools and materials of audio-visual education can be most profitably used by the greatest number of teachers and children.

QUESTIONS AND PROBLEMS

1. Design for yourself a "cone of experience" based on the categories set up by Edgar Dale. From your observation, or from your teaching experience, select those experiences which in any one twelve-weeks period might be classified in the ascending levels of the cone.
2. Why are many motion-picture experiences not adapted to a group experience for five-year-olds? What are the advantages of still films over motion pictures? of some motion pictures over still films?
3. Cite a firsthand concrete experience which you feel would not be a good learning experience for kindergarten children. Why would it not be a good learning experience?
4. Recall from your own childhood an instance in which a particular word or group of words became crystallized into a narrow and perhaps erroneous understanding.
5. Why would it be better for a group of five-year-olds to listen to a recording on a phonograph rather than to listen to the same recording on the radio?

SELECTED REFERENCES

Dale, Edgar, *Audio-Visual Methods in Teaching*, The Dryden Press, New York, 1946.

Dent, Ellsworth C., *The Audio-Visual Handbook*, The Society for Visual Education, Inc., Chicago, 1942.

Hoban, Charles F., Jr., *Focus on Learning*, American Council on Education, Washington, D.C., 1942.

Hoban, Charles F.; Hoban, Charles F., Jr.; and Zisman, Samuel, *Visualizing the Curriculum*, The Dryden Press, New York, 1937.

Using Audio-Visual Materials with Children, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D.C., 1947.

Woelfel, Norman, and Tyler, I. Keith, *Radio and the School*, World Book Co., New York, 1945.

The Child Who Needs Special Attention

IN AN earlier chapter, the reader has been reminded that at no period in the school curriculum are the children in any one class as dissimilar as they are during their year in kindergarten. These differences are due in part to the fact that the children in the kindergarten have widely varying past experiences at home and no common school experiences. They are due also in part to the fact that in most school systems, all five-year-olds are expected to attend the regular kindergarten although in later years some of them will be sent to special classes of one kind or another. The result is that almost any kindergarten group will include one or more children who need a great deal of individual attention.

Sometimes the difficulty is purely physical; sometimes it is purely a problem of mental attitude; usually both physical and mental causes are at work. While some problems are easily recognized, others will be noted only by the alert teacher. If the group contains a child who has one leg in iron braces, every teacher will recognize the difficulty, but if the odd child in the group is a bully or is very timid, many a young teacher will fail to live up to her opportunity for helping the child. In the present chapter an attempt is made to suggest some of the common difficulties which appear in kindergartens together with some suggestions for helping the child.

The Crippled Child. Many public-school systems expect the child who is crippled but still able to walk to attend the regular schools Often such children are somewhat delayed in starting school, but many enter kindergarten at the usual time. The great majority of

crippled children are victims of infantile paralysis. Sometimes there is something which can be done to help the child physically. Such efforts are made, of course, through the child's family. If the parents are intelligent and supplied with sufficient means, they have probably done all that can be done for the unfortunate child. But if the parents are poor or ignorant it is quite possible that the kindergarten teacher and the school nurse can inform them of clinics or welfare agencies where the child's handicap can be studied and perhaps lessened.

Whether or not there is medical aid for the child, the kindergarten teacher can make special provision for the crippled child in the school. If the child has difficulty in climbing steps, it may be possible to arrange a few wide planks as a ramp or to allow him to enter and leave the school building by the entrance which has fewest steps. In some schools the kindergarten children use a basement gymnasium for their games. If there is a crippled child in the group who has difficulty with stairs, it may be possible to have the games in the kindergarten room instead of going down stairs or else to employ the crippled child somehow upstairs while the others go down to the basement.

On the side of physical exercise, the teacher may be able to plan games into which the crippled child can enter without disturbing the play of the other children. Perhaps he can play with balls and marbles and quoits. He may be able to march but not skip. He may be able to play with a wagon though not with a velocipede. Most crippled children need more rest than normal children. If the child walks a long way from home to school, he may need a rest period when he reaches the school.

Many crippled children need special attention from the point of view of mental hygiene. The child suffers from a defect which will always make him an object of curious interest to the thoughtless. Other children are particularly prone to open-mouthed interest in abnormal bodies. Such observation is naturally highly unpleasant to the unfortunate victim. At the kindergarten level there is little we can do to persuade the other children to ignore defects, but if we keep them all as busy as possible at some play or occupation, then the crippled child will be less often the object of scrutiny. If we discuss the cripple's difficulty with the group we may make the matter more important than it is already. Perhaps the kindest thing to do is to keep the children's attention elsewhere as much as possible, and if the sub-

ject comes up for discussion, as it does frequently when some child asks, "What makes John's leg like that?" then we answer frankly that John had an accident or was ill and that he isn't able to handle his leg as well as some other children, but that in other ways he can do just as much or more than others. Fortunately the curious interest phase passes quickly for children After the first few days they accept John for his real worth and ignore his disability except, perhaps, to be very proud of him when he learns to do something which the rest have been able to do for a long time.

Often crippled children are sheltered at home to an extent which actually interferes with their normal development. The mother is so distressed over the child's difficulties that she endeavors to do more for him than for a normal child. The result is that he becomes more and more dependent upon her instead of assuming his own share of work. The crippled child craves an equal share in the work and the responsibility of the world. There are many things which he can do happily for himself if he is given opportunity and time. In the kindergarten room, the teacher can learn easily just what limitations the crippled child has, and can then encourage him to engage in every activity which is within his ability. Since we want to make the cripple just as close to normal as he can be, we make special provisions and exceptions for him only when it is absolutely necessary to do so. The child should have a reasonably accurate understanding of his own abilities, and he needs a mental outlook which will insure as happy a life as is possible.

The Child Who Looks Queer. There are certain children whose personal appearance is so odd as to attract attention. If there is nothing actually wrong physically or mentally, then the special task of the teacher is to help the child ignore his handicap and to see it as something not enormously important. The cross-eyed child fascinates other children. If the condition can be remedied by glasses or medical care, then, of course, it should receive attention from specialists. If it cannot, then the teacher can keep the interest of the other children occupied until they take for granted the crossed eyes. In one kindergarten, a small boy had a most peculiar and most ugly-shaped head. The other children stared at him for a day or two in wonder. The teacher tried to keep her eyes directed elsewhere. The children ap-

parently soon completely forgot the irregularities of Tommy's skull in their recognition of his ability in drawing. Before the end of the term, Tommy was a happy leader in the group, and only the occasional visitor had to be told of the automobile accident which had disfigured clever Tommy for life. Flaming red hair, enormous and numerous freckles, very thick glasses, and even something unusual in the line of clothing—such as a mother's old hat forced upon a little girl—may cause considerable agony to a child unless the teacher is quick to help the children accept the difficulty as one of little moment.

The Child Who Is of an Uncommon Race. In certain sections of the country, Negro children, Oriental children, and Latin-Americans suffer more or less from social ostracism. The average five-year-old who has known nothing of race antagonism at home tends to accept the child with different skin pigment or different racial features without undue questioning. Shortly the child comes to be accepted for his worth and not his appearance. A child trying to recall the name of a Japanese boy who had recently joined the group said, "Oh, you know! The one with the black. He smiles a lot and he makes good boats." The teacher has an opportunity to enrich the experience of her group through the contacts with other races. A kindergarten is indeed fortunate when it has enrolled a child from another country, especially if the child and his mother are ready to tell the children something of the language, the customs, and the games of the other children. Such a child can be made to feel not an outsider, as is so often the case, but a welcome visitor, and a little later as simply one of the kindergarten group. If a child comes from a foreign-language home, then there is, of course, much which the kindergarten teacher can do in teaching him the most common English words. With a little care on the part of the teacher, the foreign-speaking child will quickly build up a working vocabulary. There is much kindergarten activity which the alert child can enter without knowledge of English. He can watch the other children and follow their actions and he can understand the simple gestures which the teacher uses. Any good kindergarten would be set up in such a fashion that the challenge of the environment and the routine of the day would carry him comfortably along. As in the case of the infant he will, of course, come to understand the spoken word long before he speaks with any fluency

The Child Who Has Defective Vision. The child who is totally blind does not enter the regular schools, but many children have seriously defective vision all unbeknown to their parents. If the child's vision has always been poor and he has nothing better with which to compare it, he simply assumes that he is seeing what everyone else sees and fails to complain of his vision. We find some children who think that "bird" means a noise which a tree makes, all because they fail to see the actual bird which an adult points out as the source of the song. We find children's pictures of airplanes which are merely a smooth wash of blue sky, omitting entirely the object which they think they are portraying. Small children, ignorant and uncertain of their own judgment, accept the adult's remarks without criticism. If when the adult points to the sky and says "See the airplane," the child fails to see the small figure moving across the blue, he is quite justified in assuming that the blue sky is the airplane.

Sometimes it is difficult to recognize poor eyesight in a small child. Miss Anette M. Phelan of the National Society for the Prevention of Blindness has listed a number of kinds of behavior which may be indicative of poor vision in a child. These may be summarized as:

1. Rubs his eyes frequently or keeps attempting to brush something away from them.
2. When inspecting near-by objects, blinks continuously, or screws up his face, shuts or covers one eye, or tilts his head to one side.
3. When looking for distant objects, holds his body tense, thrusts his body forward, screws up his face, or appears disinterested while the other children are much interested.
4. Fails to catch a ball thrown to him.
5. Cries frequently, has frequent fits of temper, is irritable.

The teacher must bear in mind that any child who is alert in some ways and seems stupid when confronted with any situation involving vision, may not be stupid or contrary, but merely partly blind. It is possible to ascertain acuity of vision in kindergarten by use of the "E"* chart. If there is time, this test should be given to all kindergarten children as soon after they have become accustomed to school ways as possible.

When the teacher questions a child's ability to see as others see, she reports her suspicions to the school nurse, or directly to the par-

* See brief bibliography of tests in Appendix.

ents, so that they may take the child for an accurate examination. In the schoolroom itself, the teacher can make sure that the child with poor vision sits in the most favorable place, with the light falling over his left shoulder, and that he does little fine work, is given working surfaces without glare, frequent rest periods. Besides this, she can talk to him somewhat more than to the other children. The child with poor vision should learn much through hearing.

Often the recognition and treatment of a visual defect will make an enormous difference in the behavior of the child. In a public-school kindergarten Charles, a rather undersized boy in the beginning group, seemed friendly and talked intelligently for his age. As the days passed, however, he showed but little interest in most of the kindergarten activities, was unwilling to undertake anything new, offered no criticisms or comments on the work of other children, and unless forced into some other activity, spent his days playing at the sand table. After some weeks had passed, the children were all given a routine vision test by the school nurse. Charles on this test was discovered to have exceedingly defective vision. The parents were informed, and they took Charles to the oculist at once. Beginning with the first day of wearing his new glasses to school, Charles's whole attitude changed. He left the sand table and attacked blocks, paper, scissors, and crayons with great interest and joy. It was quite evident that Charles had previously been unable to see what the teacher had shown the group, and, not realizing what his difficulty was, had felt hopelessly at sea. Now when any new suggestion is made to the group, Charles is one of the first to respond with, "I can't do it very well, but I'll try!"

The Deaf Child. Technically the child who has never heard is the only one who should be called deaf. The child who has lost his hearing after speech has been acquired is called deafened and the child whose acuity of hearing has been impaired in any way is called hard-of-hearing. The deaf and the deafened children are not often found in the regular school groups. The child who is hard of hearing is all too frequently unidentified as such in the school group. He may have suffered from his handicap for years without recognition. He may never have heard well and so may have no basis for comparison himself. Even if his hearing difficulty is of recent origin (due perhaps to

Henry, Who Is Hard-of-Hearing, Makes No Effort to Listen When Sitting in the Rear of the Group.

University of Minnesota Kindergarten

Henry Makes an Effort to Listen When He Is in the Front of the Group.

University of Minnesota Kindergarten

Henry Watches Another Child for Cues When His Own Hearing Fails Him.

University of Minnesota Kindergarten

a cold or some more severe illness) its approach has probably been so gradual that the child has been unaware of his increasing disability The hard-of-hearing child is apt to be "spotty" in his behavior. He may be the child who seems to be rather stupid, but when given mental tests, rates fairly high The teacher may be inclined to be provoked at his inattention, his irrelevant interruptions, his seeming denseness, when the truth of the matter is that the child simply does not hear what is being said. In the games in the kindergarten, it should be possible for the alert teacher to recognize those children who have difficulty in hearing. A simple test with a watch or with whispered words will show which of the children have the poorest hearing. If the defect is found, then of course the child should be referred to the nurse for examination and recommendations made to the parents.

When the teacher finds a hard-of-hearing child in her group, she can help matters considerably by giving the child a seat near the front of the group during a discussion. It is quite possible that such a shift in position will make the difference between hearing and not hearing to the child. In the illustration on the opposite page we find such a child. One picture shows Henry in the back row in the group. He cannot hear what is going on and while the other children in the row are listening attentively, Henry plays with his shoelace oblivious to the teacher's story because he cannot hear it In the second picture, Henry is in the front row, and is giving rapt attention to the story. In the third picture, Henry sits next to Byron, whose hearing is normal. The teacher is playing a game in which the children are to "do what the teacher says but not what she does." Henry knows that his visual cues from watching the teacher will be wrong, and so he watches Byron and quickly responds as Byron does.

In addition to having a favorable position in the group, the hard-of-hearing child needs other special attention. He needs to learn to read lips. The teacher can tell the child to watch the face of the person who is speaking to him Many young children pick up considerable lip reading simply from this procedure. They may not realize that the movements of the speaker's lips are helping them, but they find that they "hear" better when they watch the speaker's face.

The child who is hard of hearing is very apt to become solitary in his play because he is cut off from so much conversation. To prevent

such an unfortunate eventuality, the child should be helped early in life to improve his capacity for understanding others (i.e., through lip reading and paying close attention) and also to interest himself in things which do not require hearing. The kindergarten can help greatly, not only in assisting the child in understanding others, but also in giving him acquaintance with types of handcraft and of physical play, and with opportunities offered by books.

The Child in Poor Physical Condition. In any kindergarten group there will be some children who are less robust than the others. If a child is listless and easily tired, the teacher should become at once suspicious of some physical difficulty, and should refer him to the nurse or school doctor or should ask the parents to have their family physician examine the child and make recommendations. If such examinations are not available, there will be little trouble at least in obtaining measures of the child's height and weight and consulting the height-weight-age charts (see p. 2) to discover whether or not the child is extremely underweight. Whether or not a definite physical difficulty can be found, the child who tires easily needs special rest periods, either in school or at home. He needs also the right kind and amount of food (perhaps an extra lunch in the middle of the morning if this be possible), he needs fresh air, warm but light clothing, suitable room temperature, and above all, ample rest. The fatigued child often feels cold in a room which is at a temperature suitable for his more robust mates. In such a case, an extra sweater will probably counteract the difficulty.

Sometimes children with lowered vitality have difficulty in keeping up with their group and so feign or exaggerate their physical shortcomings for the sake of being allowed to remain at home. Such a procedure, of course, constitutes a vicious circle, for the more frequent the child's absences, the farther behind his group will he fall and the greater will be his difficulties when he does return to school. The kindergarten program should be flexible enough and individual enough to preclude such a response on the part of the child. Obviously such frail children should not be expected to go through school at a normal rate.

The Child with a Speech Defect. It has been estimated that some five per cent of school children have defective speech. Such a figure would

doubtless be much too small for the kindergarten group because in that group we have not only the stuttering and the letter substitutions, huskiness, shrillness, lisping, oral inactivity, and the imperfect breathing of the older children but also the last remnants of baby-talk in children who may later on speak correctly. The basic elements of speech have to do with articulation, voice, and rhythm. Speech defects may be "functional" or "organic." Functional disorders may be caused by such conditions as poor co-ordination, late maturation, poor speech standards at home, foreign speech influence, etc. The organic disorders are those which have a physical basis. Children with functional disorders may be expected to respond to remedial instruction while those with disorders of an organic nature will need the help from various medical specialists.

Speech difficulties in kindergarten children usually fall into three classes: stuttering, inaccuracies in sound production, and improper voice placement. Stuttering often persists only a few weeks or months, but whether it is temporary or probably lasting, the teacher can help the child in his endeavor to overcome the difficulty. The stuttering child needs good nutrition, sound sleep, and a stable nervous system. He needs practice in talking to people who are sympathetic but who treat the stuttering as if it were practically of no importance and certainly not worthy of ridicule or pity. Above all, the stutterer needs confidence in his own ability to overcome his difficulty. If the stuttering persists and the blockings become accompanied by secondary manifestations, then the advice of persons from the medical professions should be sought.

Many kindergarten children mispronounce or omit certain letters or substitute some letters for others, saying, for example, "muvver" for "mother" and "ith" for "with." The letters which are most commonly miscalled by young children are: ch, d, f, g, k (or c), l, n, r, s, sh, sz, t, v, and zh. If the teacher is unable to recognize exactly which sounds cause the child trouble, she can try him out with an articulation test.* Sometimes the child is not aware of his own mispronunciation. He may be speaking as well as his family speaks. He may be persisting in some baby-talk sounds which his family has never helped him to overcome. It is important that the family help the child to develop so far as possible acceptable forms of speech before he becomes socially sensitive. Once the child's difficulties have been dis-

* See Arnold reference in brief bibliography of tests in Appendix.

covered either through observation or through the use of diagnostic articulation tests, the kindergarten teacher can help the child in many informal situations. In her own conversation with the child she can see that she pronounces slowly, carefully, and distinctly the sounds with which the child has particular difficulty. She can initiate games or introduce rhymes in which the special sounds are emphasized, and she can stress the sounds through exaggerated tongue and lip movements. If the faulty speech seems to be bringing about personality difficulties the teacher might recommend that the child do special work with the speech teacher. Frequent short practice on some words, rhymes, and jingles containing the difficult sounds may result in definite improvement. However, according to many speech specialists it is better to postpone formal speech work until the child is in the first grade.

The child with improper voice placement, e.g., the child who speaks in too-loud or too-soft tones, in a too-high or too-low register, or the child who speaks with a whine, is not always thought of as having speech difficulties. Yet he is establishing faulty patterns of vocalization, and he should be encouraged and helped to appreciate pleasing, clear, resonant tones. The causes underlying the child's persistent use of tones characterized by huskiness, whining, harshness, strain, or pronounced nasality should be looked into.

The Child Who Is Somewhat Immature. Most public schools admit children to kindergarten on the basis of chronological age, without reference to mental development. This means that a certain number of somewhat immature children may be expected to be present in any kindergarten group. Such children tend to be playful and inattentive, to wander away from group discussions or stories. They often fail to follow out directions, or they give up after a slight attempt and can be held only with difficulty to finishing a task which they have undertaken. Often they seem dependent on the teacher or more advanced children, and follow them around the room, happy only when they are near by. Sometimes the immaturity appears in lack of muscular strength or co-ordination so that the child is unable to use the tools or to perform on the gymnastic apparatus as well as the other children of the group. Frequently an immature child is a hindrance to the group through his inability and unwillingness to co-operate and to persevere in his work.

The teacher's task is to adapt the program so that the immature child will have something to do which he can do with satisfaction and without disturbing the rest of the group. The other children will come quickly to realize his lack of ability and will not lower their own standards just because one child in the group is unable to meet the same goal. Another problem which arises is the contact with the parents of immature children. Usually the parents are surprised to find that one of their children is less mature than the rest. Most parents will understand that some children develop more rapidly than others and they can be shown that pushing the slower children through school at the rate expected of the more mature children will result in nothing but failure and unhappiness for the slow child. Sometimes the child who seems immature in kindergarten takes a spurt in the later years and catches up or even surpasses some of the apparently precocious children. Sometimes, on the other hand, the immature child continues his slow development and never reaches the average

The Child Who Is Mentally Retarded. Statistics show that about two children in every hundred in the general run of the population are sufficiently retarded mentally to require special methods in education. The school systems of the larger cities provide special schools or classes for these retarded children, but children of kindergarten age are not ordinarily placed in a special class. It is not unusual, therefore, for the kindergarten group to contain at least one child with an IQ in the 70's or even 60's. Such children should probably be kept at home or in a nursery school for another year, but in systems which admit children on the basis of chronological rather than on mental age, such a postponement of kindergarten entrance is impossible.

What can we do for the retarded child? First, if possible, secure some measure of his retardation and make sure that there is no remediable physical cause which is giving a false impression of mental retardation. A deaf child or a child from a foreign-speaking home may easily give an impression of backwardness. If the child gives every evidence of being retarded, then the teacher can modify her program to allow for his incapacity. Perhaps he can be given a special type of work. Surely he can be treated with extreme patience, and held to standards considerably lower than those considered worthy of the rest of the group. Since personal and social traits vary among the mentally re-

tarded just as greatly as among normal children, it is exceedingly important to help the less bright child to acquire a pleasing personality. He may never compare favorably with others mentally, and so he needs more than the others to excel in pleasant manners, attractive appearance, and desirable habits.

For the lowest of the retarded children who find their way to school, the establishment of good basic habits is essential. These individuals acquire habits with less ease than do normal children, but once they have formed the habits, they have no difficulty in keeping them up. Because retarded children cannot always understand the reasons for certain types of behavior, we appeal to their reason less than we do to that of normal five-year-olds.

Find out what the child can do, where his abilities and interests lie. Find out something about his family and his home life, and try to give him things to do in kindergarten which are interesting to him and are within the range of his abilities.

The retarded child has often suffered under constant nagging and criticism (especially if he has normal older brothers and sisters). He should see that the kindergarten is a friendly place where people like him, where they appreciate his efforts, and where they encourage him and praise what he is able to do instead of always comparing it unfavorably with the products of more fortunate children. The retarded child needs to see things in the concrete. Theorizing and abstract generalizations will never be his forte; he needs object lessons, pictures, games, manual activities. At physical exercises he may be as skilled as the other children, but, on the other hand, he may need special training in good posture and in physical co-ordination.

Book work will probably never be a happy occupation for him, but there are many other things which he may be able to do with his hands. Music, art, natural science in its simple forms, and even dramatics may be fields in which the child may have a special ability apparently unrelated to his ability to solve difficult intellectual problems.

Some of the worthiest of citizens are less able than the average man. Even at the kindergarten level, we can help the retarded child gain the foundations of good citizenship. He may not aspire to be President, but he may want to be a good street cleaner, and a good street cleaner is essential for the welfare of the city.

Parents often fail to recognize the fact that a child is retarded men-

tally. It is a difficult task for even the most tactful teacher to tell the parents that their child is less able than the average, and yet if the information is not given, the child runs a chance of acute suffering through comparisons with average children and through being held to standards that are 'way beyond his ability. Since we know so little about the course of mental development of typical children, we cannot say to the family flatly that Jack will never be able to finish high school, or that he can never be trained for the profession which the family has planned for him. We would be very unwise to disclose to the mother the IQ which Jack obtained on his last test. We know that IQ's change slightly from one week to another, and sometimes astoundingly from one year to another. We do not want to brand a child as a defective at a time when there is any possibility at all that he is merely somewhat slow in developing. And so we tell the parents that the child is somewhat less mature than most of the other children in the group. We perhaps suggest another year of growing up in the kindergarten, and in some cases, if the test score has not been too low, we point out that in another year he may find it as easy to learn to read as will most of the others in his first-grade group. We very definitely stress the fact that if he enters the first grade this next year he will almost certainly be doomed to become one of the slowest in the group. We try to point out how discouraging it is for any individual, no matter how much effort he puts forth, always to find himself at the bottom of the heap. If the parents are seriously concerned, we can point out the many differences between persons and can suggest that there are many different kinds of ability. We can let the parents know that in co-operation with them we are interested in making a study of the child's particular abilities and disabilities and that on the basis of our findings we are eager to help the child. If the parents are concerned with what is the best thing which can be done for their child, they will think of him as an individual who is no way responsible for his retardation and as an individual who deserves all the help which he can get in his endeavors to become a worthy citizen and a happy person. If the child appears definitely not to belong in the regular school classes, the teacher, after consultation with the school principal and others, can recommend that the parents get advice in regard to placement from a child guidance clinic or, in many states, from the state testing department.

The Superior Child. The kindergarten teacher meets the definitely superior child less often and for shorter lengths of time than she meets the retarded child. In some cities, for example, a child who has already learned to read enters first grade without attending kindergarten at all; and in many places a child who is outstanding in the kindergarten is promoted to first grade after only half a year of kindergarten. To the person who lays great stress on completing school at as early an age as possible, such rapid advancement seems highly advantageous. Others, however, feel that there are distinct disadvantages in allowing a child to progress too rapidly through school. The child who passes all tests brilliantly at an early age may be precocious rather than permanently superior. Even if his superiority is of a lasting type, he may be immature socially and in experience and so fail to benefit greatly from the more advanced school work. Particularly in kindergarten we may find a child who is keen and alert mentally but who is lacking in poise, in motor co-ordination, or in the ability to get along happily with his fellows. If such a child is pushed ahead, he may become a prodigy who is almost completely out of touch with his own generation. Although in later years his fellows may catch up with him mentally, the prodigy may always lack the joy of true companionship. For such a child the kindergarten may do much. While recognizing the child's unusual ability, the teacher will not stress further development along these lines, but will encourage him in the lines in which his development is less mature. If he has learned to read, that is no reason why he cannot still be happy in the kindergarten situation. He will not be reading in school, but he will be busily engaged in all sorts of other activities. He will be planning, and testing his theories. He will be acquiring skill in handling tools and crayons and scissors. He will be learning the fun of expressing his ideas in clay and sand and paper and cloth. He will be discovering what methods of treatment of other children meet with the most satisfactory results. He will be experimenting with his environment, both persons and things.

The Child Who Is Left-Handed. Most of the things in this world are planned for right-handed people The person who cannot cut without special left-handed scissors, who cannot play golf without special left-handed clubs and who cannot eat comfortably at a dinner table unless he is seated at the corner is under a handicap. Left-handedness appears

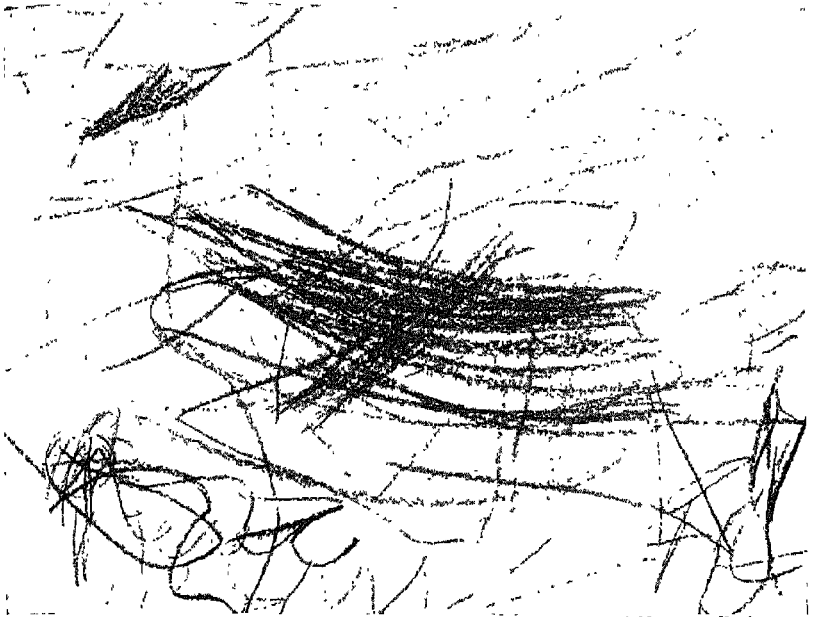
in all degrees. By the time the child is five years old, hand dominance is usually well established. Studies have shown that approximately six per cent of all school children show a definite preference for the left hand and that between four and five per cent show no strong hand preference. There are some activities which may as well be done with the left hand as with the right. It makes no difference, for example, whether a nail is pounded in with one hand or the other. In other situations it may be a great nuisance to have to secure a special pair of scissors before cutting, or to ask for a particular seat in order to avoid bumping elbows with the next person. If the kindergarten teacher has some children in her group who are vacillating in hand usage, she would do well to try to determine which, if either, seems to be the dominant hand. It would be helpful to observe and record the child's seeming hand preference in such activities as pulling down a shade, winding a mechanical toy, pounding a nail, throwing a ball, screwing a jar lid, carrying a bottle of paint, using a paint brush, etc. For more accurate determination of handedness see Iowa Scale for Measuring Hand Preference[1] or other scientifically developed scales. If the child appears to use either hand equally well, the teacher would probably not be at fault in pointing out to him that it would be easier for him if he would use his right hand for such things as eating, cutting, drawing. If he exhibits a distinct preference in favor of his left hand, then this usage should be accepted, and the teacher should be ready with suggestions which will help him to adapt himself most efficiently and effectively to our strongly right-handed civilization. If the left- or right-handed preference is marked, and annoying attempts are made to shift hand usage, or if, because of accident, the necessity arises for shifting hand usage, certain nervous symptoms such as tics, nail biting, and stuttering may appear. The child whose hand dominance is interfered with is likely to be a confused and upset child.

General Behavior Difficulties. Behavior difficulties usually cannot be traced to one underlying physical cause, but they are often symptoms of a deep-lying difficulty. If the teacher will remember always that there is a cause behind the behavior and if she will seek out and treat that cause, she will produce many more improvements in behavior than if she confines her attention to the overt behavior itself.

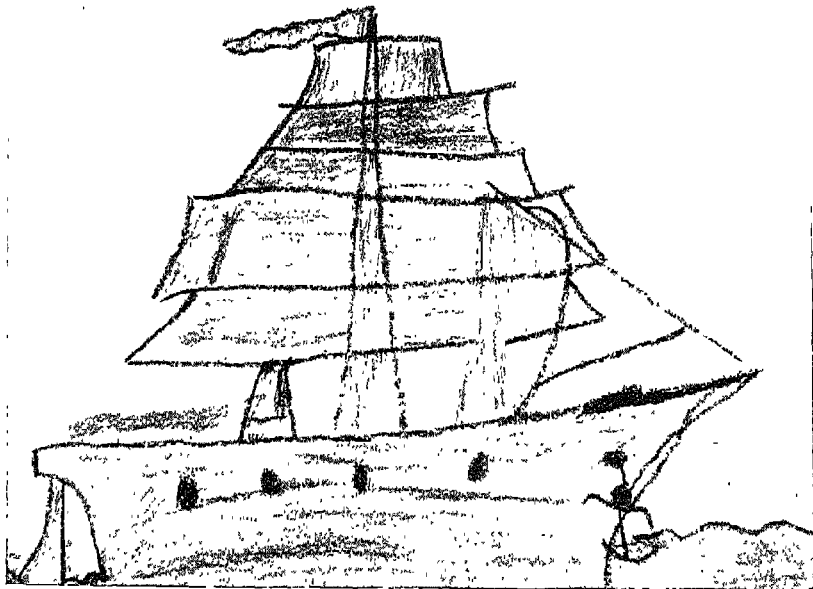
[1] Goodenough, Florence L., *Developmental Psychology*, D. Appleton-Century Co., N.Y., 1945, p. 308.

The Child Who Cannot Sit Still. The child who squirms continually is a nuisance in the room, a constant irritant to teacher and to other children. The most natural response on the part of the teacher is to keep reminding the child that he must sit still. But perhaps he cannot sit still! The child who is suffering from chorea is often an offender in this regard. He may tell the teacher that he can't help wriggling; she will probably reply in caustic tones that anyone can sit still. The unfortunate child, however, cannot keep still despite all his efforts and he has to conclude, if he thinks about it, that he is less able than the other children. It is possible that the squirming child has some itching skin trouble. Even the calmest of adults cannot sit still when suffering from eczema, and yet we boldly assure children of five that "anybody can sit still." If we are sure there is no physical cause behind the restlessness, then we have the task of gradually teaching the child to relax and to control his muscles for short periods of time. Any group will become restless after prolonged quiet. A run on the playground or a skip about the room will be more efficacious than nagging in relieving such fidgeting.

The Child Who Is Highly Distractible. The child who is too easily distracted may upset a group. The pictures on the facing page illustrate this point. Illustration "A" is a "drawing" which Byron made when he was sitting at the table with Manly. Manly is an erratic boy, who, although average in mental ability, has little interest in completing anything which he begins, and who apparently gets most of his enjoyment out of acting silly upon all occasions. The boys sat together and the pictures, which had been planned as decorations for the walls of the new playhouse, turned into mere scribbles. The kindergarten teacher looked at Byron's work, told him that she was sorry he had forgotten what he was planning to make, and thought that he might be able to do better work if he were to have a table by himself where he could keep his attention on what he was trying to do and would not be disturbed by the other children. Byron complied with her suggestion, moved his paper and crayons to a secluded corner of the room, and ten minutes later returned with the drawing pictured in Illustration "B."

We need to help the distractible child not only for the sake of other members of the group but for his own sake as well. The "scatter-

University of Minnesota Kindergarten

a. Byron's Picture When He Was Distracted by a Child Who Was Acting Silly

b. Byron's Second Picture, Made Five Minutes After the Distraction Was Removed

brain" type of individual is no addition to society, and no great satisfaction to himself Kindergarten probably presents the first occasion on which this child is expected to control himself. Up to this time, he has been allowed to flit from one occupation to another as fancy suggested. From now on, he will be expected to stick to one task for longer and longer periods as necessity demands. The kindergarten is an enormously important steppingstone for these children.

The kindergarten teacher helps the child by making it a point to see that he does not undertake tasks which are too difficult for him, and by seeing that the simple undertakings once begun are carried through. If the child becomes highly excitable and cannot stay by his task, she offers him the opportunity of stretching out and resting quietly on his rug until he can "get hold of himself." Frequent use of praise in the way of contrasting and comparing the child's present with his earlier effort does much to help the child to feel that he can and does make progress.

The Child Who Is Irresponsible. Many children coming into kindergarten have never learned to take any responsibility for themselves. Frequently this is the direct fault of the family and not due to any inclination of the child. In one kindergarten a new child was overheard to say, "Gee! I like to put on my own coat. You know, I can't do it at home because my mother likes to put it on for me." Such a child blossoms into a fervor of self-responsibility when he is offered the opportunity. Other children have become so overdependent upon the mother that they weep when separated from her, or cling to the skirts of the teacher expecting baby-talk and much attention at all times. They feel deserted and helpless in a group of strange children, and they attach themselves now to one person and now to another in the hope of locating some person under whose wing they may be sheltered. Sometimes these children hesitate to express or even to formulate an opinion of their own until they ascertain just what certain respected adults think about the matter. Such children need to be constantly encouraged to become more self-reliant. Step by step these children need to be confronted with situations which will necessitate decision and constructive action on their part. They need praise for every new step which they take and they need to feel the respect which the group feels for individuals well able to look out for themselves.

The Child Who Makes Excuses. Many children of kindergarten age have learned through experience certain methods for meeting correction and criticism. Some children stall when confronted with an embarrassing question. They say, "What did you say?" or "Who? Me?" or pretend not to hear in an effort to gain time enough to invent a satisfactory answer. Excuses and alibis are all too common by the age of five. They are, of course, merely attempts to give an acceptable reason for unacceptable behavior and thereby to conceal the real purpose behind the criticized act. The more clever children sometimes attempt to change the subject and so direct the teacher's attention from themselves. Jimmy, when told that he should not have interrupted Catherine's work, looked up brightly and said, "My, that was an interesting story you read us this morning, Miss Smith!" Other children attempt to shift the blame on some companion. Others say penitently (or at least with apparent remorse), "I forgot." Still others have learned to escape criticism through excessive manifestations of temper in the hope that the experience will be so unpleasant for the adults that they will avoid offering corrections at another time.

Usually children try now one method and now another of avoiding the unpleasant results of their own behavior. The method which, from the child's point of view, is most efficacious is the one upon which he patterns his later behavior.

It is important that the children be helped to face the situation, to acknowledge their shortcomings, and to attempt to improve their behavior in the future. A kindly word from the teacher will do more at this time than scolding or punishing if the child is naturally shy. If the difficulty persists, then at each appearance it must be met firmly and justly. Every time the child "gets by" with evading the responsibility for his acts, he becomes that much less desirable a character. Sometimes it may be necessary for the teacher to check the veracity of the child's remarks before she reproves him. Always, of course, she must be sure of what happened, and must make the child see the importance or non-importance of the occurrence.

The Bully. The kindergarten group may contain a bully, or a child who domineers over the others. There is almost always an unfortunate home situation behind this type of behavior. The teacher needs to know the habits and the ideals of the family of the bully. Sometimes she will find older brothers and sisters who have tormented the five-

year-old for months without end. The smaller child is wholly unable to compete with them on the physical level, and is as yet so unlearned in the ways of the world that he does not conceive of any other method of combat. His one aim may be to torment a smaller child as he himself has been tormented. Sometimes we find that the family members preach to the children the belief that only through the exertion of physical strength can we hope to "get anywhere in the world." These children are unsuccessful in their fights with larger and older children, so they naturally select smaller and weaker foes. Sometimes the bully is a direct copy of an admired bad boy of the neighborhood or some headliner in crime. In attempting to help such children become acceptable members of the group, the teacher needs first of all to discover, if she can, the real reason for the undesirable behavior, and then to treat the cause.

The Timid Child. Contrasted with the domineering child, we find the timid, fearful child, usually small in stature but not necessarily lacking in mental ability. This fearful child may fear everything, may be the shrinking sort of individual whose one ambition is to escape notice. Again, the past history of the child in the home is of the highest importance. Is the child the victim of brutal punishment, perhaps at the hands of a ruthless father? Is the child a wide-eyed auditor at family tales of horror or of crime? Is he taken to see terrifying movies? Is he constantly warned with vague though frightful threats, or has he had some one unhappy experience which has left him timid and fearful? One kindergarten child showed so much anxiety during the first week of school that the teacher made a special visit to the mother. The explanation for the behavior lay in the fact that a few months before the child had, without warning, been taken to the hospital for an operation which kept him there in considerable discomfort for several weeks, and he was afraid that some such procedure might develop at school. With this knowledge, the teacher took particular care to reassure the child as to what was going to happen at school. Under this treatment, the child became assured that school was a happy place and his fears disappeared.

The Child Who Is Overemotional. Occasionally a kindergarten child exhibits a specialized fear, such as one of dogs, or of fire. Such a fear can sometimes be ameliorated by encouraging the child to form pleas-

ant associations with a mild form of the feared object, perhaps with pictures of dogs or toy dogs or baby puppies, or for fire with a single tiny candle on a birthday cake.

Displays of anger, even temper tantrums, do appear, but they are uncommon at the kindergarten age. The kindergarten setup is not one which encourages such displays, but the teacher need not be surprised if they appear. The group offers the teacher an excellent opportunity to show the child that such behavior as an extreme display of temper is not acceptable in a social situation and that an individual acting in this manner is not a desirable member of the group. Temporary isolation will ordinarily quiet outbursts of temper, and after perhaps many repetitions will teach the child to control his outbursts.

The Child Who Uses Undesirable Language. A child who causes consternation among some of the mothers is the child who uses bad language, whether vulgar or profane. Such language will vary enormously from one school to another. In some districts it is merely the type of language common among all the adults of the community. In this case, it is perhaps hopeless to try to do much in changing the child's expressions. Certain words and phrases may be understood as "not allowed" in the schoolroom, but the teacher must realize that she is probably giving the child not a change in his language habits but a second sort of language which is to be used on special occasions. Even so, it is a step in the right direction.

Then there is the child who stands out in the group as being particularly vulgar in his language. Such a child is a menace to the group and needs more attention than if he were merely one of a group all using the same kind of speech. A small boy who was known the neighborhood over for his indescribable and unrepeatable street vocabulary was once enrolled as a member of a somewhat select kindergarten group. Mothers shook their heads and threatened to withdraw their children if the child continued to attend. The teacher, being forewarned, was forearmed! On the second or third day of kindergarten she heard the small boy say in a loud voice to his table companion, "That's a damn dumb thing you're making." With another child the teacher would probably either have completely overlooked his speech, or she would have brought favorable attention to the good qualities of the work being done by the child whose work was being criticized.

In this case, however, being forewarned, she quietly and calmly but

with no uncertainty picked up the work of the loud speaker and asking him to bring his chair she ushered boy, work, chair, and all to a table in a remote section of the room. As she helped him to settle in his new working quarters, she explained to him that they did not care to have him with the group when he talked like that. There was apparently no ill feeling on the part of the child, but from that day until the kindergarten year was ended, the only remark of the kind that was ever heard from the child was one under strain of great duress. The child upon this occasion had, with no little difficulty and with considerable persistence, secured for himself the Chinese tom-tom only to hear it assigned to another child. He gave the tom-tom to the child, but as he did so he muttered, quite under his breath, "Well, take your damn tum-tum then."

SUMMARY

In any kindergarten group, there are likely to be a number of children who need special attention from the teacher. For each of these cases, the teacher will need to discover the underlying cause. If the cause is a physical one, she may need to urge the parents to take steps toward remedial work. If the cause is a mental one, then the teacher will need to change the attitude of the child, and, perhaps, the attitude of other children toward him. Whether or not the condition is remediable, the teacher should strive to give the child a mental outlook and forms of response which will further his own happiness and his social adjustments in the group.

QUESTIONS AND PROBLEMS

1. What are the arguments for and the arguments against having handicapped children taught in a school by themselves?
2. Parents of handicapped children may: (1) fail to realize that there is any difficulty; (2) expect special attention for the child; (3) become upset at any discussion of the child's difficulties; (4) try to smooth out all difficulties which the child encounters. What attitude should the teacher take in response to each of these?
3. If the kindergarten teacher is called upon to furnish part of a "program" for the school, should she favor the children who are most attractive, or should she try to include all the unattractive and handicapped children, or should she adopt some other procedure?

4. If there are several races or nationalities in a kindergarten, what methods would tend to make these more "race conscious"? What would tend to make them all "Americans"? What would make them more interested in the native lands of other children?
5. Would it be possible to take a totally blind child into an ordinary kindergarten? a totally deaf child?
6. What difficulties may arise if a child of age 8, with a mental age of 5, is enrolled in a kindergarten? What difficulties if a child of age 3½ with a mental age of 5 is enrolled?

SELECTED REFERENCES

Baker, Harry J., *Introduction to Exceptional Children*, The Macmillan Co., New York, 1944.

Bryngelson, Bryng, and Glaspey, Esther, *Speech Improvement in the Classroom*, Scott, Foresman Co., Chicago, 1941.

Heck, Arch O., *The Education of Exceptional Children*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1940.

Kanner, Leo, *Child Psychiatry*, Charles C. Thomas Co , Springfield, Illinois, 1937.

Lee, John J., and Vincent, Lee M., "Exceptional Children," Chapter XI, *Forty-sixth Yearbook, Part II: Early Childhood Education*, National Society for the Study of Education, Chicago, 1947.

Martens, Elsie H., *State Supervisory Programs for the Education of Exceptional Children*, U.S. Office of Education, Monograph No. 10, Government Printing Office, Washington, D.C., 1941, Bulletin No. 6.

Meeting Special Needs of the Individual Child, Nineteenth Yearbook, Department of Elementary School Principals, National Education Association, Washington, D.C., 1940.

Robinson, Helen M., and Ingram, Christine P., "Selected References from the Literature on Exceptional Children," *Elementary School Journal*, 44:542–52, May, 1946.

Skinner, C. E., and Harriman, P. Q. (editors), "The Exceptional Child," Chapter XVI, *Child Psychology: Child Development and Modern Education*, The Macmillan Co., New York, 1941.

White House Conference, *Special Education: The Handicapped and the Gifted*, Century Co., New York, 1931.

Kindergarten Records and Reports

IN ANY group of experienced teachers, there is no topic which will more readily provoke a lively discussion than that of record-keeping. Some teachers can see nothing of value in records, and accept them as a necessary chore connected with the red tape of the school. Other teachers are most enthusiastic over the value of many kinds of records. The truth probably is that the first type of teacher thinks of records as an end in themselves. She derives no benefit either from the records which she has made or from the records which have been made by others. She fails to appreciate that records are kept for a variety of purposes. We will grant at the outset that record keeping can be a time-consuming business, and that in many cases the teacher has the right to feel that she is being asked to keep too many records. But a few reasonably simple records, intelligently kept and intelligently used, can be one of the teacher's most valuable assets.

Why Keep Records? Those who question the usefulness of records would do well to read Chapter X in the *Forty-sixth Yearbook of the National Society for the Study of Education* (see reference, page 426). In that chapter, Ethel Kawin sets forth eleven uses to which records may be put: (1) to help teachers understand the child; (2) to help parents understand the child; (3) to secure evidence of growth and development; (4) to discover and meet special needs; (5) to discover personality and behavior difficulties; (6) to determine school placement; (7) to provide a basis for confidential reports to outside specialists and clinics; (8) to provide data for reports to other schools; (9) to serve as guides to curriculum planning; (10) to provide in-service education for teachers; and (11) to provide data for research. In this chapter we shall discuss the kinds of records which the appreciative kindergarten teacher would like to have in her files.

Cumulative Records. It is desirable that for each child enrolled in the school there should be a cumulative record folder. One of the best ways to bridge the gap between nursery school and kindergarten, between kindergarten and first grade, is to have on file good materials in each child's cumulative record folder. In fact, the whole educational program from nursery school to college might well be spanned by cumulative record material. The kindergarten, since there are more kindergartens than nursery schools in the public-school system, stands in a strategic position in regard to cumulative records. To the kindergarten teacher falls the lot of (1) summarizing the significant events which have occurred in the child's preschool life; (2) assembling scientific data in regard to the child's present development, (3) contributing observations of the child as a developing personality; and (4) making probably the first recorded estimate of the child's behavior in a society of his own peers. This may sound as though the kindergarten teacher's chief business is that of looking at the child through a microscope. Let's rather think of the teacher as she studies and works with children, as one who is looking through both time and space with a binocular sweep. Her many observations and findings are indeed significant, but they are only so in relation to a grand total —that grand total being the whole child.

Content of the Cumulative Record Folders. The first material to go into the folder would be the initial enrollment card on which would be recorded such information as the child's name, birth date, address, father's and mother's occupations, and date on which the child was enrolled in the school. On this card there would also be space on which a record of any later school transfer could be made. To this original card would be added further information on the child's preschool life, the record of his routine physical and dental examinations, records of any mental tests given, the teacher's scoring of the child on available standardized rating items, anecdotal records, brief accounts of parent contacts with the school, the teacher's record of the child's progress, and an account of the teacher's report to the parent. In some cases there might also be in the folder the records of any readiness-for-learning tests which might have been administered.

Records from the Home for Use in the School. The kindergarten child spends some two-and-a-half to three hours a day at school

(seven hours in an all-day kindergarten). He is in kindergarten on what amounts to about one half of all the days of the year. The rest, the great majority of his time, is spent in an environment about which the kindergarten teacher knows all too little. If the child is to be given help in developing his possibilities to the utmost, then the school and the home must work together. Such co-operation can result only when each comes to know more about the other environment and how the child reacts in it. A child with generations of cultured, well-educated ancestors behind him, a child from a family of unlettered but simple, worthy, self-respecting citizens, and a child only a few weeks out of an orphans' home, adopted by a childless and wealthy couple, may appear much the same outwardly. Yet their background of experience and their present environments may be so different that the new kindergarten experiences will have quite different significance for each of the three.

Procuring the Information. In many communities, the school conducts a spring or summer roundup for those children who will be entering the kindergarten in the fall. At that time the teacher has a chance to see the child with at least one of his parents. Frequently a conference with the parent can be had at that time or scheduled for a later date. In at least one city school system, the first two or three days of the session are devoted to conferences. The group of children as a unit does not come together until the teacher has had occasion to meet each child and to talk with at least one person who knows intimately the child and his home environment.[1] If the interviews are scheduled at 15-minute intervals it is possible for the teacher to talk with from eighteen to twenty parents a day between the hours of nine and three-thirty. A strenuous schedule? Yes! But one which seems to pay good dividends as the year progresses. In some instances, after an opening conversation, the parents can continue on their own in jotting down the bits of information sought by the school.

KINDS OF INFORMATION NEEDED FROM THE HOME

Members of the Family. The school needs to know something of each child's parents. Were the parents born in this country? If they were born in a non-English-speaking land, we need to know how long they

[1] The child of course does not sit in on the interview. He is encouraged to explore the room and generally familiarize himself with his new environment.

have lived in the United States, whether they speak English or the native tongue at home, and how closely they cling to the customs of their former country.

Of the parents, we need to know also whether both are living and whether or not they are living together. Many children who come from broken homes have been known to suffer a definite social or emotional handicap. If we could know just how much of happiness there is in the home, how much of discord and sorrow, it would help us to understand the child. Obviously we cannot ask for such information directly from the parent, but obviously, also, if the information is volunteered we should not neglect to record that the father is a problem on one account or another, that the mother hates housework and doesn't cook when she can avoid it, that the grandmother sides with her child in all arguments, and so on. Such remarks may be given outright by the parent in conferences with the teacher, but appear more often in the casual remarks of the kindergarten child. Many a kindergarten teacher, despite great efforts to keep personal affairs out of the kindergarten discussion, cannot help overhearing such statements as "Gee, but my Daddy was so drunk last night! And we had company, too. Mother was so mad at him," and "You ought to have seen the fight my mother and Mrs. Smith had. They looked just like chickens with their heads stuck way out."

It is important to know whether a kindergarten child has older or younger brothers and sisters or whether he is an only child. If older children attend the same school, the teacher will know more of the family situation through her acquaintance with these older children. She may have to remind herself that simply being members of the same family will not necessarily mean similarity in disposition, or in mental ability, though it will probably mean the appearance of certain family traits. She will recognize, too, occasional bits of seeming erudition as mere parrot-like repetition of the words of older members of the family. One kindergarten child startled adults by her completely unusual art work. She made picture after picture of characters whose nationalities could be identified by their costumes and general racial characteristics. The productions were to be wondered at under any condition but when one learned that this child had a high-school brother who was absorbedly interested in designing posters for his international-relations club, the marvel of the productions did not

seem quite so breathtaking. The only child may have some difficulty adjusting to the group. The youngest member of a big family may try to treat other children as he has been treated at home. We cannot predict from mere knowledge of home situation what the child's behavior at school will be like; but given the behavior, then knowledge of the home may help us to understand underlying causes and help us to change the child's behavior into acceptable forms.

The presence of other persons outside the immediate family in the home frequently presents problems. The child who has two grandparents with opposing views living in the home may well suffer. Janice's maternal grandmother and paternal grandfather were both members of her home. Grandmother was very religious and, whenever she could catch Janice, insisted upon her learning long hymns and psalms. Grandfather was openly derisive of such doctrines and lay in wait for an opportunity to demand that Janice recite the last thing Grandma had taught her so that he might roar with laughter at the performance. No wonder that Janice learned to avoid all elderly people!

Gwendolyn was naturally a rather clever child, quick to pick up new slang and pert phrases that provoked laughter. Her mother was the housekeeper for a fraternity house and the college boys who lived there soon found they could have great fun quizzing Gwendolyn and teaching her all sorts of undesirable words and expressions. For some weeks the kindergarten teacher despaired of ever helping the child not to show off and not to use many of the pert expressions which came so easily to her tongue. An understanding of the home situation and a talk with Gwendolyn's mother resulted in keeping the child in their own apartment while she was at home and preventing further exposure to the thoughtless teaching of the older boys.

The Status of the Family. Besides knowing the composition of the family, the teacher can more effectively help the child if she knows also the social, cultural, and economic conditions in the home. If the family is living in a neighborhood of similar families, the child is probably an acceptable member of the neighborhood group of children. But if the family is undesirable from the point of view of the neighbors, the child may suffer the humilities of ostracism; if the family is a superior one settled for some reason in a distinctly inferior community, then the parents may try to prevent intimacy between the child and

other children to a point which makes for serious emotional upsets in the child.

What is the education of the parents, and what are their leisure-time interests? Is the home one where the child is exposed to cultured conversation on matters of interest politically, historically, and socially? Or is the only talk which he hears concerned with the freshest crime, the juiciest scandal, the petty squabbles of the neighborhood, or senseless backbiting among the older members of the family? Does he hear clever, stimulating wit, or is the entertaining part of the conversations limited to gross ridicule of the misfortunes of others or to repeating smutty jokes? Whether or not the child enters into the conversations of the home, he will absorb much of their vocabulary, and more important still, their attitude. Perhaps in no way is the cultural status of the family so fully revealed as in their leisure-time occupations. The parents who are limited in their amusements to the cheaper movies and radio programs, card-playing, and newspaper-reading are not likely to inspire worthier recreations in their children. "Like father, like son" often repeats itself in leisure time. The child who sees his parents read, and who hears good books read aloud, who hears fine music and the discussion of music, who joins in family trips to museums, to zoos, to the woods and country, who learns which radio programs and which movies the parents enjoy, who watches in rapt admiration while his father or mother carves a bit of wood or soap, or models a bit of clay, or draws a design, or fashions a dress, or hunts up information in the dictionary or encyclopedia, is ready for a far different type of school work than the child who has learned to accept the cheapest types of ready-made entertainment.

The whole color of the home may be altered by the financial status of the family. While the school is, of course, not concerned with the actual income of the family, nor with their budget and spending, still it is of great importance to know whether the family is on the relief rolls of the city, whether they are barely scraping along on meager and uncertain funds, or whether they are comfortably secure or very wealthy. The children from the poorest groups may come to school ill-nourished and thinly clad; they may need help from the school in learning how to secure the necessary medical care, or the needed glasses or dental work; they may need help in obtaining sufficient warm clothing. Apart from actual help, the teacher may well modify

her attitude toward individual children if she knows they are probably breakfastless and hungry. If the family owns its own home, they are probably not in dire need at least, and may be expected to be fairly permanent members of the school.

The Past History of the Child. If admission to school is based upon chronological age, then the one most important piece of information from the point of view of the school is the child's date of birth. If the school rules require that dates of birth are checked, the record should contain also the birthplace so that the records can be consulted. Sometimes parents, in the belief that early school entrance is an advantage to the child, deliberately misstate the date of birth. In one kindergarten, no checking of birth dates was required, and the school accepted Ruth's age as stated by the mother. Ruth was well above the average for her age in physical development and for that reason gave no indication of being misplaced in the group. As the year progressed, however, it became more and more evident that Ruth seemed less mature than the rest of the group in many ways. A mental test, administered at the teacher's request, gave Ruth an IQ of 89. When the time came for the group to be transferred to the morning session the teacher suggested to the mother that, because Ruth seemed less mature than the other five-and-a-half-year-olds in the group, she felt it would be better for her to remain in the afternoon group. She hastened to point out that Ruth might well have opportunities to be an occasional leader in that group, whereas with the older group she seemed inevitably to be a follower. The mother exhibited considerable embarrassment when she heard this and at last falteringly admitted that she had given Ruth's age as six months older than she actually was because "Ruth was so large for her age and she seemed just as smart as other children who were entering kindergarten" and to her it had seemed that the school entrance rule was all foolishness anyway. The mother had not realized that her falsification of the birth date would result in an injustice to her child. When she understood the situation, she was perfectly happy to have Ruth remain in the group of younger children. Ruth made an excellent adjustment to her new group and with her recalculated IQ of 99, and with a mental age which corresponded with her chronological age, Ruth seemed not a slow but a very normal sort of child.

When asking a parent about the date and place of birth, it is a simple matter to ask also whether or not there was anything unusual about the child's birth or infancy. A history of extreme delicacy in babyhood may explain later physical or emotional difficulties. Surely the school needs to have a record of the contagious diseases which the child has had. In a time of epidemic it is extremely important to know just which children in a certain room are immune and which are susceptible to the disease. Sometimes it is possible to record the age at which the child first walked and first talked. The occurrence of very precocious and much delayed development may predict advanced or retarded development in other lines.

Present Condition of the Child. If the child is given a routine physical examination at the school, his weight and height will be recorded at that time, but if he has no such examination, the parents can be asked to supply the information. The teacher needs to know something of the child's home routine. What is his usual bedtime? his usual rising time? How good is his appetite? What does he usually have to eat during the day? If the child is sleepy and tired in the kindergarten, if he is listless and inactive, this may be the direct result of insufficient rest or inadequate food at home.

The teacher needs to know something of the child's speech. Perhaps she can make records of stuttering and letter-substitutions in the schoolroom, but she needs to know also whether or not the parents recognize any inadequacies in the child's speech. Sometimes a knowledge of the child's emotional responses at home will help the teacher cope with the school situations. Particularly she needs to know whether or not he has shown any intense fears. A child, for example, who has for months shown terror at the approach of a dog would not be encouraged to meet a dog in the schoolyard as one who has always loved dogs. Temper tantrums may be frequent at home and perhaps never appear at school, and it will give the teacher a clearer understanding of the child if she knows the differences between his behavior at home and at school.

A comprehension of the child's particular interests will give the teacher a key for interesting him in new occupations. A girl who scorns dolls and adores steam engines can be reached by an approach quite different from the one used with the dainty, domestic type of young

lady. Favorite toys, favorite stories, and the like all give the teacher a needed insight into the child's character.

Sometimes it is possible to obtain, even at an early date, an account of the child's attitude toward school. David gave the impression during the early weeks at kindergarten that he simply "couldn't be bothered" to do any of the things the other children were doing When the teacher interviewed the mother she learned that David's attendance at the school was only temporary and that the family were to move out of the state in a month or two. The mother had deliberately warned David not to get too much interested in the school in the belief that thus she was protecting him from too great disappointment over leaving school later on.

In the original interview with parents the teacher must be sure to convey the idea that the information is being assembled in order that the home and the school can work together for the good of the child. One somewhat inexperienced teacher who failed in doing this and who obviously left the father with the impression that she was simply prying into the private affairs of the family was greeted, at the conclusion of the interview, with a barrage of facetious questions from the father. "What movie did you see last night?" "What dress did you wear?" "Was it a good date?" "How many dates have you had in the last week?" etc.

Most schools will find it advisable to set up their own home interview blank. One which might conceivably meet the needs of many schools in its major design would be the following, which has been adapted from the Initial Information Blank used in the Preschool Laboratories of the State University of Iowa.

HOME INFORMATION INTERVIEW

Child ______ ______ ______ ______
Last Name First Name Middle Name Name Used

Sex ______ Date of Birth ______ Place of Birth ______ Race ______

Address ______ Phone number ______

Previous school experience ______

Father ______ Place of Birth ______ Date ______

Place of birth of paternal grandparents (if outside U S) ______

Education Grammar School ______ High School ______ College ______ Advanced Degree ______

Occupation ______ Address ______ Business Phone ______

Mother ______ Place of Birth ______ Date ______

Place of birth of maternal grandparents (if outside U S) ————————————

Mother's maiden name ————————————

Education: Grammar School ———— High School ———— College ———— Advanced Degree ————

Occupation before marriage ————————————

Occupation outside home (if any) ————————————

Hours employed outside home ————————————

Business address ———————————— Business Phone ————

Are the father and mother living together? ————————————

Siblings—list below

Name	Sex	Date of Birth	If deceased, date, cause

Members of household other than parents and own children

Name	Sex	Approximate age	Position in household

Dwelling: House ———— Duplex ———— Apartment ———— Rooms ————

Does the child have a room of his own? If not, shared with whom? ————————————

Special interests

Favorite play activities ————————————

Favorite radio programs ————————————

Favorite books and stories ————————————

Social activities

Is child's play limited to the yard? ———— to the block? ————

Into how many homes does the child go frequently? ————————————

How many playmates come to the child's home frequently? ————————————

Does the child attend movies? ———— Number of times a month ————

Does the child attend Sunday School? ———— Number of times a month ————

Is he enrolled in any special groups? (rhythms, play, art) ————————————

What travel experiences has the child had? ————————————

How does the child get along with other children? ———— with adults? ————

Health

Name of family doctor or child's doctor ———— Address ————

Estimate of present general physical condition ————————————

Anything unusual about birth? ————————————

Serious illnesses or accidents to date? ————————————

Contagious diseases: Measles ———— chickenpox ———— mumps ———— scarlet fever ————

whooping cough ———— others ————

Immunizations to date ————————————

Usual routine for sleep and rest

Night: In bed ———— Asleep ———— Up ————

*Rest· In bed —————— Asleep —————— Up ——————
Foods
Appetite, Poor ——— Fair ——— Good ——— Very good ——— Excellent ———
Strong likes ————————————————————
Strong dislikes ————————————————————

What (if any) points are most often issues between parents and child?
What types of control are most frequently used?
What is the child's attitude toward his new school experience?

Information given by ——————————
Information recorded by ——————————
Date ——————————

* If child does not take a rest, how long has it been since daytime rest was discontinued? ————

School Records Primarily for the Use of the School. We often find that the persons most closely in touch with changes which develop gradually do not realize those changes until some outside individual calls them to their attention. The development has been so gradual from day to day that the observers compare the child from one day to another and forget what the child was like two or three months ago and so cannot make the more important comparison. We may struggle for weeks to improve the condition or behavior of a particular child and feel utterly discouraged at the end of the time unless we have some record or picture of what the child was like at the beginning of our efforts. On the other hand, it is quite possible to forget earlier performance and feel that a child has made great improvement when records would show that the contrary is actually the case. While the general conclusions from such records may be of interest to the parents, there would seem to be little advantage in attempting to report all the details to the home. They would be records primarily for the use of the school.

Records of Physical Condition. Early in the year, the school needs to know about the child's physical condition. An examination given at the beginning and the end of the year by the school doctor should be reported, of course, to the home, though it may be advisable to make the report general and in case of special difficulty to refer the parents to the family physician. The report might read: "The school physician reports that Henry is in good physical condition" or "The school physician recommends that Henry should be taken to your family physician for treatment of eczema," or "to investigate his persistent cough," or, "Vision tests show that Henry should be taken to an oculist for careful examination."

Records of the child's height and weight taken at intervals (of one or two or even three months) through the year will tell the school and the home much about the child's physical condition. A lack of gain over one period may mean nothing, but persistent failure to gain or actual loss in weight is sufficient reason for recommending a complete physical examination.

Special examinations of teeth, vision, and hearing are essential if the handicapped child is to be understood and helped. It is exceedingly difficult for the untrained parent to recognize weakness in vision and hearing, and the young child, of course, does not realize that he sees or hears less well than any other person.

A record of the absences from school with the reasons for the absences will give a good picture of the child's health, and will explain oftentimes why at the end of the year some child does not seem to have gained as much as the others.

Records of Intelligence Tests:[1] It is unfortunate that in most schools we cannot obtain a mental test on each child every year. While there is a tendency among some teachers to take the mental age and IQ obtained for a child too seriously, the fact remains that in the tests we have the only objective evidence of mental superiority and inferiority. If we could have tests given by trained people, and could know the test given, the date of the test, the child's score or mental age or IQ which was obtained, and the comments of the examiner as to the trustworthiness of that particular test, then we could adapt our teaching methods to the mental development of the child. It is possible also to obtain from such tests evidence of special abilities and disabilities. In the Minnesota Pre-School Test, for example, the child is given a score on "verbal" and another score on "non-verbal" tests and these scores frequently show up the child who is unusually able in his use of language and the child who is more clever with his hands than with his tongue.

Experience has convinced most centers which give mental tests that parents should not be told the child's actual IQ. It is only with considerable experience and understanding of the difficulties in obtaining a perfect test upon a child that we can understand the fact that although a child's IQ may be expected to stay in the same general

[1] See brief bibliography of tests in Appendix. For a comprehensive list of tests and ratings for young children see Hildreth, G. H. (compiler), *A Bibliography of Mental Tests and Rating Scales*, Psychological Corporation, New York, 1933–39–45.

place, it may vary a number of points from one examination to another. The parent who hears in September that her child has an IQ of 105 and then in May that his IQ is now 102 may feel that the child is actually deteriorating. The truth probably is that there is no change, although he may really be somewhat more able at the later date. The untrained person does not understand such variations and should be told that the child on both tests "tested normal for his age" or some such phrase. If the IQ comes above 110, the parent can be told that the child is "above average" and perhaps we can tell the parent of the child who tests above 120 or 125 that the child is "distinctly above average." Such reports will prevent many of the unhappy comparisons of children in the neighborhood, whereby one child is known as the brightest child simply because his IQ is one point above some other child.

Rating Scales. If such rating scales as those dealing with introversion-extroversion (Marston)* or those dealing with problem tendencies (Haggerty-Olson-Wickman)* are available, it proves both interesting and valuable to check the individuals of the group on these standardized scales. The ratings thus obtained give the teacher a picture of where her group stands in relation to other groups in regard to behavior tendencies. A simple technique for obtaining a reasonably objective measure of individual intelligence lies in the analysis of children's drawings. Each child, supplied with a single dark crayon and a piece of 9" x 12" Manila paper, may be asked to draw the very best picture of a man which he can draw. When these pictures are scored on the basis of the Goodenough Drawing Test,* it is found that the scores have a very high correlation with scores obtained on other intelligence tests. Even if the teacher is not prepared to do the scientific scoring, she will find that she can obtain a fairly accurate range of the mental ability in her group by merely arranging the drawings in piles in relation to the number of details included in each child's portrayal of the human figure.

Readiness Test. Any records which the teacher might have on the child's readiness for future learning would also, of course, be included in the cumulative record folder. Different types of readiness

* See brief bibliography of tests in Appendix.

might be objectively indicated by the child's performance on a modification of the Probst Information Test;* the Brueckner Readiness Test in Arithmetic,* and the Metropolitan Reading Readiness Test.* These are suggestive only. There are many others,* particularly in the area of reading readiness.

Anecdotal Material and Behavioral Jottings. Anecdotal material is nothing more than the jotting down of factual circumstances. A single anecdotal jotting would have little if any significance. But if, through a year, we get such a record as the following from a child's folder, we can feel that it tells us much about a child, her personality, and her problems

10- 4-47 Lois brought an army whistle to school. Gene claimed it as his There seemed no available solution to the problem. Lois took the whistle home.

10-25-47 Lois went out the door doubled up in a jackknife fashion. Further casual observation revealed that she was concealing a rubber boat which belonged in the locker next to hers. Upon request she cheerfully returned the boat to the locker.

11-24-47 Lois was the last child to leave the kindergarten. She talked enthusiastically about the watch she had in her hand. "My Daddy gave it to me last Christmas. He gave my sister one, too. I just *love* my watch."

11-25-47 Arnold reported the loss of a watch from his locker. Lois hastened to say, "I didn't take it." The others chimed in, "She did, too," "I saw her with it in her pocket at rest time," "She always takes everything."

3- 4-48 Lois brought a very attractive puppet doll to the group meeting. She explained she had found it on the floor by her locker and wondered whose it was. Betty: "It's mine, but you can play with it if you want to." Lois: "Oh, thank you, Betty. I think I'll sit by you. We're friends, aren't we?"

The anecdotal record needs no interpreting; it stands as its own evidence in support of the case. It has sometimes been said that the problem tendencies of a child or a family can be measured by the weight of the cumulative record folder. In order to obviate this criticism to some extent it is well to make it a point to see that each child regularly

* See brief bibliography of tests in Appendix

comes into his share of, shall we say, critical limelight. For this purpose it might be a good plan to single out each week two or perhaps three children for special observation. To clarify the problem and to simplify the recording it would be convenient to have on hand mimeographed sheets. The sheets might be set up something in the following fashion:

Behavioral Jottings
Child's name________________________Age: Years___Mo.___Days___
Enrolled in______________________Observed by____________________

Record below observed and dated instances of behavior which would seem to indicate that this child has qualities or characteristics which would make his presence a distinct asset to the group:	Record below observed and dated instances of behavior which would seem to indicate that this child has qualities or characteristics which might profitably be modified by his kindergarten experience.
____________________	____________________
____________________	____________________
Suggestions for further developing and utilizing these good qualities:	Suggestions for modifying these qualities:

Records of Achievement in School. One of the things we want to know about every kindergarten child is whether or not he is showing growth and progress. It ought to be possible to keep samples of various sorts of achievement at different periods in the year so that we can demonstrate the change in ability. Drawings are, of course, the easiest to store. We need only to note the child's name and the date in the corner of the sheet and then drop it into a file for comparison with later drawings. Sometimes it is possible to keep samples of work done in wood and clay, but the wood constructions frequently fall apart after a time, and the clay crumbles away. If the school boasts a photographer (or if the teacher is sufficiently interested to use her own camera) pictures of these constructions are more satisfactory than attempts to store the actual article.

The child is achieving greater heights not only in his use of materials but markedly in the use of language. If the teacher or an assistant can write down the first three or four remarks which a child makes on a day in the fall, in the winter, and in the spring, she should be able to see a distinct advance in pronunciation, length of sentence,

and use of words. It is also possible to get a record of the child's use of language by taking down at intervals through the year the child's own dictation of the "story" that goes with his picture. The dictation may be recorded directly on the back of the child's drawing.

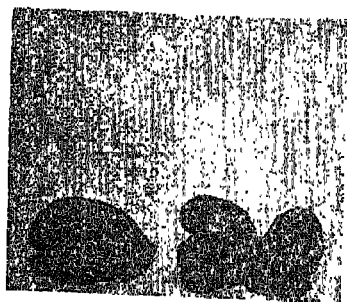
Records of Behavior in School. Although accurate tests are a great help to the teacher, the lack of them need not handicap her seriously in following the development of a child. There are many evidences of development which she may record at times during the year and then compare, to discover whether or not a child seems to be gaining.

(a) In the line of intellectual behavior, she can score the child (perhaps on a scale from 1 to 3 or even from 1 to 5) as to the degree with which he initiates his own activities, makes helpful suggestions, carries out plans, judges the worth of his own work, expresses his thoughts, shows originality in stories, retells stories and rhymes, shows appreciation for the values of numbers, and shows interest in printed words.

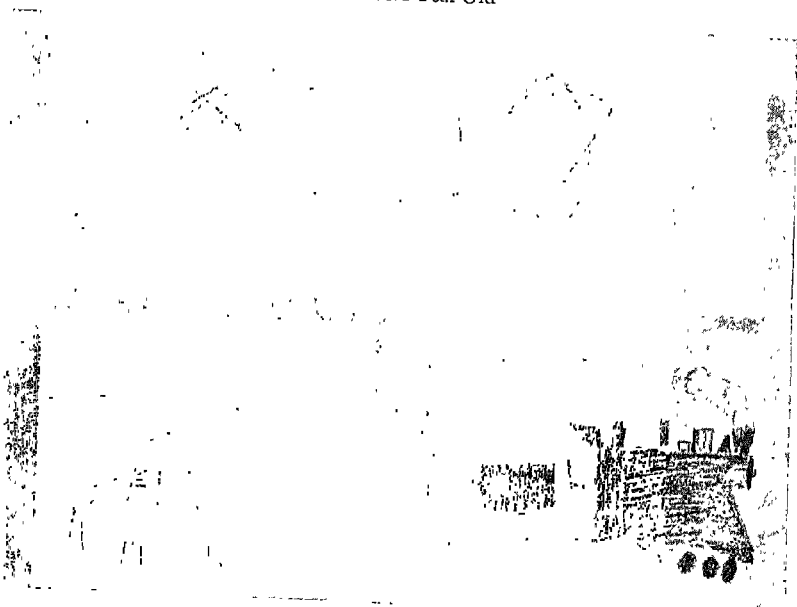
(b) Under social behavior in school, the teacher can rate the child on the degree to which he shows leadership, appreciates the rights of other children, and respects those rights, shows a give-and-take spirit, gives helpful criticism, profits by the criticisms of others, responds to signals and directions, accepts responsibility for obeying authority, enters into the joys and sorrows of others, and exhibits courteous habits, such as saying "please" and "thank you."

(c) The child's emotional responses become better controlled as he grows more mature. The kindergarten teacher can record the degree to which the child displays anger, self-assertion, fear or timidity, affection, joy, or happiness, discouragement, and excitability, as well as the frequency with which his moods change.

(d) Perhaps there is no one way in which a kindergarten child changes more obviously than in his motor control. We notice his ability in putting on and taking off his outside wraps, the ease and grace with which he moves about the room, the completeness with which he relaxes at rest time, the skill with which he handles hammer and saw, scissors, crayons, paints, and clay. In all such activities, he should show fairly steady progress throughout the year.

(e) It is possible for the teacher to record also the type of work or occupation in which the child is most interested at various times in

(*Top*) Paintings—Pictures Made by a Two-Year-Old, a Three-Year-Old, a Four-, and a Five-Year-Old

(*Bottom*) Drawings—Pictures Made by a Two-Year-Old, a Three-Year-Old, a Four-, and a Five-Year-Old

R. K. Headley—University of Minnesota

Levels of Maturity Are Clearly Indicated in Picture Making.

the year. We can score him as showing "marked," "average," or "slight" interest in such activities as large-muscle play, handwork, imaginative play, music, pictures, stories, and the like.

One form on which the kindergarten teacher can record the child's school behavior is the following, adapted from the blank used in the Kindergarten of the Institute of Child Welfare, University of Minnesota. The record does not purport to be scientific in any sense; it is merely a guide to aid the teacher in setting down her impressions of the child's behavior as she sees the child in a group of his own peers. It includes a tremendous number of items and would probably be too cumbersome to be used in a public-school system where the enrollment totals are sometimes staggering. The form is included here simply as a guide which any teacher might find useful in analyzing the school behavior of any given child. Each school system will probably develop its own blank for recording school behavior. The blanks will of necessity be much more brief than this, but each in essence will probably include the major items herein set forth:

KINDERGARTEN RECORD BLANK

Report on ——————————

Enrolled in —————— Group —————— Date ——————

Days absent first semester —————— Second Semester ——————

Enrollment transferred to —————— Group. Date ——————

Teacher —————— Date —————— Teacher —————— Date ——————

	Date	Date
*I. *Intellectual Behavior*		
Initiates own activities, (1) wholly, (4) at times, (7) seldom		
Contributes ideas which are, (1) very useful, (4) useful; (7) useless		
Carries out plans: (1) almost exactly; (4) approximately, (7) with many changes		
Judges worth of own work (1) accurately; (4) approximately, (7) inaccurately		
Expresses own thoughts (1) very clearly, (4) clearly, (7) vaguely		
Uses correct English (1) consistently, (4) usually; (7) seldom		
Shows originality in stories, (1) great, (4) average, (7) little		
Retells stories, rhymes, etc (1) very well, (4) moderately well; (7) poorly		
Shows appreciation of the value of numbers (1) keen, (4) average; (7) vague		
Shows interest in printed words (1) keen; (4) average, (7) little		
Alert to his environment: (1) markedly, (4) moderately; (7) little		
II. *Social Behavior*		
Displays leadership: (1) marked; (4) average; (7) slight		
Appreciates rights of others: (1) clearly, (4) fairly clearly, (7) vaguely		

* The numbers indicate directional tendencies only They are not indications of specific gradations

	Date	Date
Respects rights of others (1) uniformly; (4) when politic, (7) when necessary		
Shows a give-and-take spirit: (1) consistently; (4) within limits, (7) seldom		
Offers negative criticism (1) seldom; (4) occasionally; (7) frequently		
Offers positive criticism. (1) frequently; (4) occasionally, (7) seldom		
Profits by the criticism of others (1) markedly; (4) somewhat, (7) little		
Exhibits courteous habits (please, thank you, etc.) (1) consistently, (4) to some degree, (7) seldom		
Responds to signals and directions; (1) alertly; (4) adequately, (7) sluggishly		
Takes responsibility for carrying on own routine activities, (1) completely, (4) at times; (7) seldom		
Enters into the joys and sorrows of others (1) markedly; (4) somewhat; (7) little		
Enters into play with others (1) wholeheartedly, (4) adequately; (7) little		
Is accepted by the other children. (1) enthusiastically; (4) as a matter of course; (7) with reservations		
III *Emotional Behavior*		
Displays anger: (1) justifiably; (4a) somewhat excessively; (7a) excessively (4b) somewhat insufficiently; (7b) insufficiently		
Displays self-assertion: (1) justifiably; (4a) somewhat excessively, (7a) excessively (4b) somewhat insufficiently, (7b) insufficiently		
Displays fear or timidity: (1) justifiably, (4a) somewhat excessively; (7a) excessively (4b) somewhat insufficiently, (7b) insufficiently		
Displays affection: (1) justifiably; (4a) somewhat excessively, (7a) excessively (4b) somewhat insufficiently, (7b) insufficiently		
Displays joy or happiness, (1) justifiably, (4a) somewhat excessively, (7a) excessively (4b) somewhat insufficiently, (7b) insufficiently		
Displays discouragement; (1) justifiably, (4a) somewhat excessively, (7a) excessively (4b) somewhat insufficiently, (7b) insufficiently		
Displays excitability: (1) justifiably, (4a) somewhat excessively, (7a) excessively (4b) somewhat insufficiently, (7b) insufficiently		
Shifts moods: (1) justifiably; (4a) somewhat excessively; (7a) excessively (4b) somewhat insufficiently; (7b) insufficiently		
IV. *Skills*		
Adjusts own outside wraps. (1) easily, (4) fairly easily; (7) awkwardly		
Moves about the room: (1) gracefully, (4) with average ease; (7) awkwardly		
Responds to rhythms (1) feelingly, (4) adequately, (7) uncertainly		
Relaxes at rest time. (1) completely; (4) partially; (7) but little		
Matches musical tones: (1) skillfully, (4) fairly well, (7) poorly		
Carries a tune alone (1) skillfully, (4) fairly well, (7) poorly		
Handles hammer and saw: (1) skillfully, (4) fairly well, (7) poorly		
Handles scissors: (1) skillfully; (4) fairly well, (7) poorly		
Handles crayons (1) skillfully; (4) fairly well, (7) poorly		
Handles paints (1) skillfully; (4) fairly well, (7) poorly		
Handles modeling materials: (1) skillfully, (4) fairly well; (7) poorly		

V. *Interests*

Physical activities: (1) marked; (4) average, (7) slight ______

Manual arts: (1) marked; (4) average; (7) slight ______

Imaginative play: (1) marked; (4) average, (7) slight ______

Music (1) marked, (4) average, (7) slight ________________

Books and stories (1) marked, (4) average, (7) slight ________________

VI *Special Abilities or Assets*
Date

VII *Features of Conditions Which Might Warrant Special Consideration*
Date

VIII. *Physical Growth Record*

Height in Inches	Date	Weight in Pounds	Date
________	________	________	________
________	________	________	________

IX *General Physical Condition at time of Last Physical Examination*
Date ________ ________________

Date ________ ________________

A Record Showing the Total Picture of the Human Resources of the Group. As the teacher comes to know her group she would do well to make an inventory of her human resources. Perhaps by the end of the first semester of the school year she would have made enough observations and would have assembled enough data so that she could plot her chart of human resources. This chart would not only be valuable to the teacher herself, but it would also have predictive values. It would give the school principal and those who were to be working with the group at a later date an estimate of the kind of performance which might be expected from the group as it progresses through the grades. The chart might also serve as a nice bit of evidence, in later years, as to why the group is able to perform above or below grade norms established on certain achievement tests. Items to be included on the chart would be the name of the child, chronological age, score on mental tests, physical and behavioral characteristics, earlier school experience, siblings, occupations of father and mother, standards which the family sets for the child, and, most important of all, what the child can do for the kindergarten (special interests and abilities), and what the kindergarten can do for the child (particular inadequacies and needs).

Records for the Use of the Child. It is sometimes, though not always, desirable to have records of accomplishment which the child himself can follow. All of us as adults occasionally enjoy beating our own previous record. The kindergarten child has no sustained interest in a long series of records, but for brief periods may be interested. For example, the child referred to in the anecdotal records on page 413 was delighted when the teacher volunteered to help her win back her

good name by keeping a record of both the disagreeable and the agreeable incidents in her daily behavior. The agreeable column soon outgrew the other in length, and Lois seemed to take great pride in studying the two columns.

It is often difficult to know when to terminate such a record; if it is continued too long it loses its significance. In this particular case, however, the problem was not a difficult one. The record-keeping terminated promptly when the mother reported that in a bedtime conversation Lois had said, "Mother, I do have fun being agreeable!" and then added somewhat meditatively, "But I *don't* want to get like Evelyn. You know she's too agreeable. Why, she's just too damned agreeable"

Special Records for Research. Although most teachers find their time fully taken up with the immediate demands of the kindergarten day, yet a few find time and are sufficiently well trained to carry out their own bits of scientific research. Others who have not the training themselves can co-operate with the research workers by keeping records and collecting data. In some school systems, usually those located near a university or teachers college, the teachers are called upon to make provisions in their program so that the research workers can come in to collect their own data. If such research studies do not interrupt the program of the day too greatly, the teacher should be ready and eager to assist in any way she can.

Some of the research studies may increase the teacher's knowledge of the individual child, while some may provide a basis for generalizations about five-year-olds as a group Some may show up flaws and inconsistencies in methods and procedures, and some may merely corroborate the teacher's hunches. Often the teacher raises an eyebrow when she feels that the research people are only proving that which she knew all the time. If we could think of our research people as individuals who, among other things, are evolving prescriptions to take the place of our hunches, we would probably be more understanding of their efforts. As an illustration of this point we might draw a parallel from the field of medicine and public health. You and I are perfectly aware of the fact that colds are infectious. You have your pet theories about how to avoid a cold and I have mine. Scientists have made certain recommendations, some in keeping with your

theories, some in keeping with mine. But when the scientists are finally able to isolate the virus or germ which causes the cold, we will no longer have to play our hunches. What the research workers do in your room in any one day may not seem helpful to anyone in any sense; but from their testing and experimenting may come prescriptions which will in ways beyond measure be of benefit to education and human development. . . . To go back to the kindergarten itself. You and I may always have felt that, in dealing with children, it was both more agreeable and more profitable to use suggestions and requests rather than a battery of commands.[1] When the research worker can show us data to prove this, we not only follow our practice with more confidence, but we tell others, with assurance, of the efficacy of the practice.

Reports from the School to the Home. Why does the school make reports to the home? Clearly, if the parents are to help their child achieve a development commensurate with his potentialities, then the more they can know about the child the better it will be. The first aim then in making reports to the home should be to give the parents a better understanding of their child. Ideally a report shared with the parents should do five things. The report should help the parents to appreciate (1) where their child stands in relation to his previous growth and progress; (2) where he stands in relation to the development and growth of his present group of peers; (3) where he stands in relation to the development of all children of his own age; (4) where he stands in relation to his own capacity for growth; and (5) where he may be expected to stand if he performs up to his capacity in the years to come. To attempt to make a report of this nature seems at first like undertaking the impossible, and yet if the teacher will go back over her cumulative record material, and if she will keep in mind the outline which guided her in rating the child's school behavior, she will find that it is really not too difficult to make a worthwhile report. Certainly no report formulated on this basis would ever merit the caustic comments sometimes hurled broadside at modern school reports. Some of these have quite deservedly been called "Tattle Tale Trivia." But at that, we have gone a long way in our

[1] Moore, Sallie Beth, "The Use of Commands, Suggestions and Requests by Nursery School and Kindergarten Teachers," *Child Development*, 9:185–201, March, 1938.

thinking from the day when every child, no matter what his native ability, was rated solely upon his scholastic achievement.

Written Reports. It has already been suggested that the report to the home should be one which is a simplification of the report on school behavior, kept in the cumulative record folder. How far one goes in simplifying the report will depend in part upon the type of parent to whom the report is being sent, and in part upon the purpose to which the report itself is to be put. Sometimes the linear rating on qualities is retained in the report sent to the parents, and sometimes the substance of the long report is simply condensed into the pattern of an informal letter. Whatever form the report may take, it is safe to say that in addition to the routine reports on attendance, the report will also include some report of the physical and dental examinations. Some reference will be made to any outstandingly desirable qualities which the child may possess, and in one way and another reference will be made to the child's intellectual, social, emotional, and motor behavior. Special interests will be pointed out, and if conditions exist which might indicate present or impending difficulties, these also will be cited. In every respect it will be evident that the school is interested in co-operating with the parent in helping the child to make the most of his native endowment. Some schools definitely encourage the parents to come in for conferences following the receipt of the school report. In fact, the written report often makes a very good opening for the conference. If the parents are asked to share with the school their observations on the child's out-of-school behavior, they have the assurance that they are helping to round out the child's total developmental picture.

Oral Reports. Even the best of written reports cannot take the place of the personal conference. When the teacher and the parent, or preferably parents, sit down to talk about the welfare of the child, there flows between them not only an interchange of thoughts but an interchange of feelings as well. Sympathetic listening on the part of the teacher will give her insight and understanding which she could not possibly gain through any other channel. The points touched upon in the conference will be the same as those considered in the written report. If the parents have already had a written report, then questions

raised in reading the report may well be discussed at this time. The written report often raises questions in the minds of the parents which, if it were not for the conference, would have to go unanswered. Such questions, arising in a conversation, are much more apt to be answered. Schools have changed greatly since the parents of present-day children were young, and these changes need to be pointed out and interpreted to the parents. Such interpretation is difficult within the limits of the written or checked report, whereas in the course of a fifteen- or twenty-minute conversation it is quite a simple matter. Factors which loomed as great problems often seem to vanish if the situation can be talked over. It has been said that the teacher's estimate of the degree to which a child is a problem tends to vary in direct proportion to the degree to which the teacher knows the family; that is, the better the teacher knows the family, the less of a problem Johnny seems to be.

Time for Oral Reports. If kindergarten reports are to be made orally, then it is the administrator's responsibility to see that the teacher is provided with time in which the interviews may be had. One group of kindergarten teachers, together with their supervisor and their principals, have been experimenting with a plan whereby the teacher is entirely freed from teaching responsibilities on those days when the interviews are scheduled. The interviews are scheduled for three or four successive Fridays, or until the interviews have been completed. It is understood by the parents that the kindergarten will not be in session on those days. To date, parents, teachers, supervisors, and principals have all reacted more than favorably to the plan. It seems like an unusual innovation; but all innovations seem unusual at first, don't they?

Other Opportunities for Parent-Teacher Contacts. The least time-consuming and probably the least effective form of parent-teacher conference is found in the meetings of the Parent-Teacher Association. Such meetings are excellent places for the presentation of the aims of the school in general, and for the discussion of plans wherein parents and teachers can co-operate in improving the work of the school. They are poor places, however, for the discussion of the problems of any individual child.

In serious cases of "discipline" it is often the custom to ask the

parents to come to the school for a conference with the principal or the teacher. There is no real reason for limiting such discussions to grave difficulties. It may be quite as important from the point of view of the welfare of the child to ask the parent to come to the school to hear how well the child has done as it is to call them in only when the performance of the child has been very poor. If the schedule of the teacher is not too exhausting, she may be able to set aside certain late afternoons for fifteen- or twenty-minute conferences with parents, during which she tries to get acquainted with the parents, to learn what the child is like at home, and to report to the parents what she sees as the strongest and the weakest points in the child. Many points which would be grossly exaggerated if given the dignity of writing can be brought up informally in such a conversation.

Perhaps most important of all are the informal and rather casual contacts between mother and teacher. If the parents bring the child to the school, the day-after-day minute or two of greeting and the occasional query and answer will build up an understanding and frequently a real friendship between the two which will help both in their guidance of the child. If the parents can come once in five or six weeks to spend an hour or so in the kindergarten, they will see their child in comparison with others of his age, and will see him in a situation quite different from the one at home, and so will understand him and school much better for the visit.

Not to be forgotten are the chance meetings of parents and teachers. If the teacher sees the parents across the hall at a lecture or a concert, she is better acquainted with them than she was before, even if they do not meet and if the parents do not know that she is there. Chance meetings at the grocery store, on the streetcar, or at church, all leave each party feeling a little more friendly toward the other. If the child happens to be with the parent at the time, then the meeting is even more fortunate.

Many parents in the middle and upper social groups plan to invite the teachers to their homes for a meal sometime during the year. Some mothers are shy about giving such invitations, for they fear the teachers will interpret them as a request for special treatment of their child. Other mothers are quick to make the teachers realize that the purpose of the invitation is to allow parents and teachers to become better acquainted or to give the children the joy of entertaining the

teacher in their own home. Although the conversation at such times is likely to refer occasionally to the child, there is no need to turn the meeting into a discussion. Much more important is it to keep the conversation general and to give to each side an acquaintance with the point of view and the major interests of the other side, and to make teacher, parents, and children all members of an informal social group.

In some schools the teachers are asked to make at least one visit to the home during the school year. In many schools there is no time for such visiting, but if there is an opportunity, the teacher will find herself well rewarded for her efforts. She can understand the child much better if she knows the home. Teachers who plan to make visits to the home must remember that the courteous thing to do is to make an appointment with the mother before the time of the call. The child is usually delighted to have the teacher come to his home. When the teacher and the child next meet at the school, there is a new kind of kinship between them and for both the child and the teacher there is a new and closer bond between the home and the school.

SUMMARY

Records are kept for a variety of purposes. For each child there should be a cumulative record folder and to this folder the school and the home each have contributions to make. Records are for use, not for storage! The report to the parents, whether written or oral, should convey information which will help them better to understand and so better to provide for their child's development. The interview has an advantage over the written report in that it results in a two-way gain. Both parents and teachers gain much from the interview or oral report. Frequent school-home contacts of the right sort result in a better understanding of the total problem of child development. It is to the distinct advantage of teachers, children, and parents that a wholesome school-home bond be established.

QUESTIONS AND PROBLEMS

1. Is there any value in keeping records if these are not consulted at a later date?
2. What, if anything, can a kindergarten teacher learn from watching the records of her children as they progress through the grades?

3. If a child transfers from one kindergarten to another in the middle of the year, and fails to make a good adjustment in the second school, what information does the second teacher need from the first?
4. Secure copies of the kindergarten report used in several schools. What improvements can you suggest?
5. Devise a brief report to be sent to the first-grade teacher confidentially; one to be sent to the parents.

SELECTED REFERENCES

Anderson, John E., "Changing Emphasis in Early Childhood Education," *School and Society*, 49.1–9, January, 1939.

Baker, Clara Belle, and others, *Curriculum Records of the Children's School*, Bureau of Publications, National College of Education, Evanston, Illinois, 1940 (revised).

Baruch, Dorothy, *Parents and Children Go to School;* Chapter VI "In Conference," Chapter VII "With Pencil and Paper," Scott, Foresman, Chicago, 1939.

D'Evelyn, Katherine E , *Individual Parent-Teacher Conferences*, Bureau of Publications, Teachers College, Columbia University, New York, 1945.

Kawin, Ethel, "Records and Reports; Observations, Tests and Measurements," *Forty-sixth Yearbook, Part II· Early Childhood Education*, National Society for the Study of Education, Chicago, 1947.

Leaflets

"Recording and Reporting Children's Growth," Leaflet No. 10, *Portfolio for Primary Teachers.*

"Records Aid Good Teaching," Leaflet No. 9, *Portfolio for Nursery School Teachers.*

"The Why and How of Kindergarten Records," Leaflet No. 10, *Portfolio for Kindergarten Teachers.*

Bulletins of The Association for Childhood Education, Washington, D.C., 1945.

Newer Instructional Practices of Promise, Twelfth Yearbook, The Department of Supervisors and Directors of Instruction, Chapter XV, National Education Association, Washington, D.C., 1939.

Records and Reports, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D C., 1942.

Segel, David, and others, *Handbook of Cumulative Records*, U. S. Office of Education, Washington, D.C., 1945, Bulletin No. 5

Appendix

GENERAL BIBLIOGRAPHY *

Adams, Fay, *Educating America's Children*, Ronald Press, New York, 1946.

Adams, Olga, *The Responsibility of the Kindergarten Toward Reading*, Bulletin No. 15, Row, Peterson and Co., Evanston, Ill, 1939.

Adventures in Human Relations, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D C. 1948.

Allen, Wendell C, *Cumulative Pupil Records*, Teachers College, Columbia University, New York, 1943.

Almy, Millie C., and Snyder, Agnes, "The Staff and Its Preparation," Chapter VIII, *Forty-sixth Yearbook, Part II; Early Childhood Education*, National Society for the Study of Education, University of Chicago Press, Chicago, 1947.

Alschuler, Rose H (ed), *Children's Centers: A Guide for Those Who Care for and About Young Children*, William Morrow and Co, New York, 1942.

Alschuler, Rose, and associates, *Two to Six*, William Morrow and Co., New York, 1937 (revision).

Alschuler, Rose H, and Hattwick, La Berta W., *Painting and Personality, A Study of Young Children*, University of Chicago Press, Chicago, 1947

American Council on Education, *Helping Teachers Understand Children*, American Council on Education, Washington, D.C., 1945.

Anderson, John E., "Changing Emphasis in Early Childhood Education," *School and Society*, 49:1–9 January 7, 1939.

Anderson, John E., "The Theory of Early Childhood Education," Chapter V, *Forty-sixth Yearbook, Part II; Early Childhood Education*, National Society for the Study of Education, University of Chicago Press, Chicago, 1947.

Andrus, Ruth, *Some Ways of Distinguishing a Good Kindergarten*, University of New York Press, New York, 1939.

Arbuthnot, May Hill, *Children and Books*, Scott, Foresman and Co., Chicago, 1947.

The Arts and Children's Living, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D.C , 1945.

Axline, Virginia Mae, *Play Therapy. Inner Dynamics of Childhood*, Houghton Mifflin Co., Boston, 1947.

Backus, Ollie L., Speech *in Education. A Guide for the Classroom Teacher*, Longmans, Green and Co., New York, 1943

Bain, Winifred, *Parents Look at Modern Education*, D. Appleton-Century Co , New York, 1935.

* In addition to, and inclusive of many of, the selected references found at the end of each chapter.

Baker, Clara Belle, and others, *Curriculum Records of the Children's School*, National College of Education, Evanston, Ill., 1940

Baker, Harry J., *Introduction to Exceptional Children*, The Macmillan Co., New York, 1944.

Bancroft, Jessie H., Games for Playground, Home and Gymnasium (New title—Games), The Macmillan Co., New York, 1937 (revision).

Barker, R. G., Kounin, J. C.; and Wright, H. F. (editors), *Child Behavior and Development*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1943

Baruch, Dorothy, *Parents and Children Go to School*, Scott, Foresman and Co., Chicago, 1939.

Baxter, Bernice, and Bradley, Anne M., An Overview of Elementary Education, D. C. Heath and Co., Boston, 1945.

Beattie, John W., and others, *The American Singer*, Book One, American Book Company, 1944.

Better School Homes for Children, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D.C., 1947

Betzner, Jean, and Moore, Annie E., *Every Child and Books*, Bobbs-Merrill Co., Indianapolis, 1940.

Beverly, Bert I., In Defense of Children, John Day Co., Inc., New York, 1941.

Biber, Barbara; Murphy, Lois B.; Woodcock, Louise P.; and Black, Irma S., *Child Life in School*, E. P. Dutton and Co., Inc., New York, 1942.

"Bibliography of Books for Children," Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D.C., 1937, Revised 1939, 1940, 1941, 1942, 1945, 1946, 1947, 1948.

Blatz, William E., *Understanding the Young Child*, William Morrow and Co., New York, 1944.

Boettiger, Elizabeth, Children's Play, Indoors and Out, E. P. Dutton and Co., New York, 1938.

Boettiger, Elizabeth, Your Child Meets the World Outside, D. Appleton-Century Co., New York, 1941

Bond, Guy L., and Bond, Eva, *Teaching the Child to Read*, The Macmillan Co., New York, 1943.

Briggs, Dorothy B., *Kindergarten Book. Games, Rhythms, Songs*, Oliver Ditson Co., Philadelphia, 1940.

Bryant, Sara Cone, *How to Tell Stories to Children*, Houghton Mifflin Co., Boston, 1905.

Bryngelson, Bryng, and Glaspey, Esther, *Speech Improvement in the Classroom*, Scott, Foresman and Co., Chicago, 1941.

California State Department of Education, Science in the *Elementary School*, California State Department of Education, Sacramento, Calif., 1945

Carmichael, Leonard (editor), *Manual of Child Psychology*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1946.

Catalog of Audio-Visual Aids for Educational Use, Extension Bulletin No. 668, University of Iowa, Iowa City, 1948.

Chenoweth, Laurence B., and Selkirk, Theodore K., *School Health Problems*, F. S. Crofts & Co., New York, 1940 (revision)

Child Development and the Curriculum, Thirty-eighth Yearbook of the National Society for the Study of Education, Part I, Public School Publishing Co., Bloomington, Ill., 1939.

Child Growth in an Era of Conflict, Fifteenth Yearbook of the Michigan Education Association, Elementary Principals Department, Ann Arbor Press, Ann Arbor, Mich., 1944.

Children and Music, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D.C., 1948

Children Who Are Exceptional, National Congress of Parents and Teachers, Chicago, 1945.

Chittenden, Gertrude E., *Living With Children*, The Macmillan Co., New York, 1944.

Cline, S. Y., *Let's Explore Music*, Ginn and Co., Boston, 1940.

Cole, Luella, and Morgan, John J. B., *Psychology of Childhood and Adolescence*, Rinehart and Co., Inc., New York, 1947.

Cole, Natalie R., *Arts in the Classroom*, John Day Co., Inc., New York, 1940

Coleman, Satis N., *Creative Music for Children*, G. P. Putnam's Sons, New York, 1922.

Commission on Teacher Education, *Teachers for Our Times*, American Council on Education, Washington, D C., 1944.

Committee on Mental Hygiene, *Understanding the Child* (pamphlets)

When a Child Hurts Others

When a Child Is Destructive

When a Child Masturbates

When a Child Still Wets

When a Child Sucks His Thumb

When a Child Uses Bad Language

When a Child Won't Share

Committee on Mental Hygiene of New York State, New York, 1947

Comstock, Anna B., *Handbook of Nature Study*, Slingerland-Comstock Publishing Co., Ithaca, New York, 1939 (revision)

Cook, Dorothy, and Rahbek-Smith, Eva, *Educational Film Guide*, H. W. Wilson Co., New York, 1946.

Cox, Doris, and Weismann, Barbara, *Creative Hands*, John Wiley and Sons, New York, 1945

Craig, Gerald S., *Science in Childhood Education*, Bureau of Publications, Teachers College, Columbia University, New York, 1944

Crowninshield, Ethel, *New Songs and Games*, The Boston Music Co., Boston, 1941

Croxton, W. C., *Science in the Elementary School*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1937.

Dale, Edgar, *Audio-Visual Methods in Teaching*, The Dryden Press, New York, 1946.

Dalgliesh, Alice, *First Experiences with Literature*, Charles Scribner's Sons, New York, 1932.

Davis, Mary Dabney, *Schools for Children Under Six*, Bulletin No. 5, Office of Education, Federal Security Agency, United States Government Printing Office, Washington, D C., 1947

deLemos, Pedro J., *Art Teacher A Book for Children and Teachers*, Davis Press, Inc., Worcester, Mass., 1946.

DeLima, Agnes, and staff, *The Little Red School House*, The Macmillan Co., New York, 1942.

Dent, Ellsworth C., *The Audio-Visual Handbook*, The Society for Visual Education, Inc., Chicago, 1942.

D'Evelyn, Katherine E., *Individual Parent-Teacher Conferences*, Bureau of Publications, Teachers College, Columbia University, New York, 1945.

Dewey, John, *Art as Experience*, Minton, Balch and Co., New York, 1934.

Dewey, John, *Experience and Education*, The Macmillan Co., New York, 1938.

Di Amico, Victor, *Creative Teaching in Art*, International Text Book Co., Inc., Scranton, Pa., 1942

Division of Elementary Education of the U S. Office of Education, *Bibliography on Nursery Schools and Kindergartens—The First Years in Elementary Educa-*

tion (mimeographed), U S Office of Education, Federal Security Agency, Washington, D.C , 1946.
Dixon, Madeline C , *High, Wide, and Deep*, John Day Co., Inc , New York, 1938.
Dixon, Madeline C , *Keep Them Happy: The Young Child at Home*, John Day Co., Inc., New York, 1943
Dixon, Madeline C., *The Power of Dance: Dance and Related Arts for Children*, John Day Co., Inc , New York, 1939.
Duff, Annis, *Bequest of Wings*, The Viking Press, New York, 1945.
Durant—see Sawyer, Ruth.

Early Childhood Education, Forty-sixth Yearbook of the National Society for the Study of Education Part II, University of Chicago Press, Chicago, 1947
Eaton, Anne T., *Reading with Children*, The Viking Press, Inc , New York, 1940.
Eaton, Anne T , *Treasure for the Taking*, Viking Press, Inc., New York, 1946
Educational Policies Commission—National Education Association and the American Association of School Administrators, *Education for* ALL *American Children*, National Education Association of the United States, Washington, D.C , 1948.
Educational Policies Commission—National Education Association and the American Association of School Administrators, *Educational Services for Young Children*, National Education Association of the United States, Washington, D C., 1945.
Elsbree, W. S , *The American Teacher*, American Book Co , New York, 1939
Encyclopedia of Child Guidance, Winn, Ralph B. (editor), Sections on Child Development, Preschool and Primary Education, Philosophical Library, Inc., New York, 1943.
Encyclopedia of Educational Research, Monroe, Walter (editor), Sections on Child Development, Education and Primary Education, American Educational Research Association, The Macmillan Co , New York, 1941.
Encyclopedia of Modern Education, Rivlin, Harry N , and Schueler, Herbert (editors), Sections on Child Development, Preschool and Primary Education, Philosophical Library, Inc , New York, 1943.
Equipment and Supplies for Nursery Schools, Kindergartens and Primary Schools, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D.C., 1948.
Evans, Eva Knox, *Children and You*, G. P. Putnam's Sons, New York, 1943.

Faculty of the University School, *How Children Develop*, University School Series, No. 3, College of Education, Ohio State University, Columbus, Ohio, 1946.
Faegre, Marion L , and Anderson, John E., *Child Care and Training*, University of Minnesota Press, Minneapolis, 1947 (revision)
Fallis, Edwina, *The Child and Things*, World Book Co., Yonkers-on-Hudson, New York, 1940.
Fenton, Norman, *Mental Hygiene in School Practice*, Stanford University Press, Stanford, Calif , 1943.
First Year in School, Elementary School Bulletin No. 8, New Jersey State Department of Public Instruction, Trenton, N J , 1944.
Forest, Ilse, *The School for the Child from Two to Eight*, Ginn and Co , Boston, 1935.
Foster, Josephine C , and Mattson, Marion L., *Nursery School Education*, D. Appleton-Century, New York, 1939
Four- and Five-Year-Olds at School, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D.C , 1943.
Fowlkes, John Guy, and Morgan, D. A. (editors), *Elementary Teachers' Guide*

to *Free Curriculum Materials*, (4th ed.), Educators Progressive Service, Randolph, Wis, 1948.
Frank, Lawrence, "Mental Health in the Classroom," Chap. I, *Thirteenth Yearbook of the Department of Supervisors and Directors of Instruction*, National Education Association, Washington, D C, 1940.
Froebel, Friedrich, *Pedagogics of the Kindergarten*, D Appleton Co., New York, 1895.
Fuller, Elizabeth M, and others, "Practices and Resources," Chapter 6, *Forty-sixth Yearbook, Part II; Early Childhood Education*, National Society for the Study of Education, 1947

Games Children Like, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D C (no date given).
Garrison, Charlotte G, *Permanent Play Materials*, Charles Scribner's Sons, New York, 1926.
Garrison, Charlotte G, Science Experiences for Little Children, Charles Scribner's Sons, New York, 1939.
Garrison, Charlotte G., and others, *Horace Mann Kindergarten for Five-Year Old Children*, Bureau of Publications, Teachers College, Columbia University, New York, 1937.
Garrison, Charlotte G, and Sheehy, Emma D., *At Home With Children*, Henry Holt and Co., 1943, New York.
Gates, Arthur I.; Jersild, Arthur, McConnell, T R; and Challman, Robert C., *Educational Psychology*, The Macmillan Co., New York, 1942
Gesell, Arnold, Studies in Child Development, Harper and Brothers, New York, 1948.
Gesell, Arnold, and Ilg, Frances L., *The Child from Five to Ten*, Harper and Brothers, New York, 1946.
Gesell, Arnold, and others, *The First Five Years of Life*, Harper and Brothers, New York, 1940.
Golden, Emma B, The Kindergarten Curriculum, Morgan-Dillon and Co, Chicago, 1940.
Good Education for Young Children, New York State Association for Childhood Education and New York State Association for Nursery School Education, Albany, New York, 1946.
Goodenough, Florence L., *Developmental Psychology*, D Appleton-Century Co., New York, 1945 (revision)
Guides to Teachers: The Kindergarten Program—First School Year Experiences, Instructional Service Bulletin No 16, Washington State Department of Public Instruction, Olympia, Wash, 1944

Hale, Florence, *Units and Activities for Primary and Intermediate Grades*, Educational Publishing Corporation, Darien, Connecticut, 1943
Harrison, M. Lucile, *Reading Readiness*, Houghton Mifflin Co, Boston, 1939 (revised and enlarged).
Hartman, Gertrude, and Shumaker, Ann, *Creative Expression*, E. M. Hale and Co., Milwaukee, 1939.
Hazard, Paul, *Books, Children and Men*, Horn Book, Inc, Boston, 1944.
Healthful Living for Children, Bulletin of Association for Childhood Education, Washington, D C., 1944
Heck, Arch O., *The Education of Exceptional Children*, McGraw-Hill Book Co, New York, 1940
Hildreth, Gertrude H, *A Bibliography of Mental Tests and Rating Scales*, Psychological Corporation, New York, 1933; and 1939, 1945 Supplements

Hildreth, Gertrude H., *Child Growth Through Education*, Ronald Press, New York, 1948.
Hoban, Charles F., Jr., *Focus on Learning*, American Council on Education, Washington, D.C., 1942.
Hoban, Charles F.; Hoban, Charles F., Jr.; and Zisman, Samuel, *Visualizing the Curriculum*, The Dryden Press, New York, 1937.
Hockett, John A., and Jacobsen, E. W., *Modern Practices in Elementary Schools*, Ginn and Co., Boston, 1938.
Hubbard, Elizabeth V., *Your Children at School—How They Adjust and Develop*, John Day Co., New York, 1942
Hurlock, Elizabeth B., *Child Development*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1942.
Hurlock, Elizabeth B., *Modern Ways With Children*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1943
Hughes, Donald, *Public Schools and the Future*, The Macmillan Co., New York, 1943.
Hughes, Dorothy, *Rhythmic Games and Dances*, American Book Co., 1942
Hymes, James L., Jr., *A Pound of Prevention*, Bulletin of New York State Committee on Mental Hygiene, New York, 1947.

Jersild, Arthur T., *Child Psychology*, Prentice-Hall, Inc., New York, 1947 (revision).
Jersild, Arthur T., and associates, *Child Development and the Curriculum*, Bureau of Publications, Teachers College, Columbia University, New York, 1946
Jordan, Nina, *Holiday Handicraft*, Harcourt, Brace and Co., New York, 1938.
Jordan, Nina, *The Home Toy Shop*, Harcourt, Brace and Co., New York, 1937

Kanner, Leo, *Child Psychiatry*, Charles C Thomas Co., Springfield, Ill., 1935.
Kawin, Ethel, "Records and Reports. Observations, Tests and Measurements," Chap. X, *Forty-sixth Yearbook, Part II. Early Childhood Education*, National Society for the Study of Education, Chicago University Press, Chicago, 1947
Kawin, Ethel, *The Wise Choice of Toys*, University of Chicago Press, Chicago, 1938.
Kindergarten Extension Portfolio, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D.C., 1941.
Kindergarten Handbooks.
Going to Kindergarten in Cincinnati, Cincinnati Public Schools, Cincinnati, 1948.
Your Child in Kindergarten, Pasadena City Schools, Pasadena, Calif., 1946
(For a further listing of kindergarten handbooks, see "Selected References" in Chap. II)
Klein, D. B., *Mental Hygiene The Psychology of Personal Adjustment*, Henry Holt and Co., New York, 1944.
Knox, Rose B., *School Activities and Equipment*, Houghton Mifflin Co., Boston, 1927

Lambert, Clara, and staff members of the Play School Association, *School's Out*, Harper and Brothers, New York, 1944.
Lambert, Clara, and Summer Play School Committee of the Child Study Association, *From the Records: An Adventure in Teacher Training*, Child Study Association of America, New York, 1939
Landreth, Catherine, *Education of the Young Child*, John Wiley and Sons, New York, 1942.
Lane, Robert H., *The Teacher in the Modern Elementary School*, Houghton Mifflin Co., Boston, 1941.

Lee, John J., and Vincent, Lee M, "Exceptional Children," Chapter XI, *Forty-sixth Yearbook, Part II: Early Childhood Education*, National Society for the Study of Education, Chicago University Press, Chicago, 1947
Leeming, Joseph, *Fun With Paper*, Frederick A. Stokes Co., New York, 1939.
Leonard, Edith M.; Miles, Lillian E., and Van der Kar, Catherine S., *The Child at Home and School*, American Book Co, New York, 1942.
Lerrigo, Marion O, *Children Can Help Themselves*, The Macmillan Co, New York, 1943
Lewis, Claudia, *Children of the Cumberlands*, Columbia University Press, New York, 1946.
Lieualian, R E., *A Manual for School Building Construction*, Rex Putnam, Superintendent of Public Instruction, Salem, Oregon, 1947.
Ligon, Ernest, *Their Future Is Now*, The Macmillan Co, New York, 1939
Lowenfeld, Viktor, *Creative and Mental Growth*, The Macmillan Co, New York, 1947
Lowenfeld, Viktor, *The Nature of Creative Activity*, Harcourt Brace and Co, New York, 1939.

Macomber, Freeman G, *Guiding Child Development in the Elementary School*, American Book Co, New York, 1941
Make It for the Children, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D.C., 1942.
Martens, Elise H, *State Supervisory Program for the Education of Exceptional Children*, U.S Office of Education, Monograph No. 10, Government Printing Office, Washington, D.C., 1941, Bulletin No 6
Mathias, Margaret E., *The Beginnings of Art in the Public Schools*, Charles Scribner's Sons, New York, 1924
Mearns, Hughes, *The Creative Adult*, Doubleday, Doran and Co., New York, 1940.
Meek, Lois H., *Your Child's Development and Guidance Told in Pictures*, J. B. Lippincott Co, Philadelphia, 1940.
Meeting Special Needs of the Individual Child, Nineteenth Yearbook, Department of Elementary School Principals, National Education Association of Washington, D.C., 1940.
Michigan State Department of Public Instruction, *Basic Instructional Policy for Health Education, the Health Services in the Schools, Teacher Observation of Health Conditions*, Lansing, Mich, 1942
Miel, Alice, *Changing the Curriculum*, D. Appleton-Century Co, New York, 1946
Minneapolis Public Schools, *The Early Elementary School: A Handbook to Guide Teachers*, Minneapolis Public Schools, Minneapolis, 1941.
Minor, Ruby, *Early Childhood Education*, D. Appleton-Century Co., New York, 1937.
Mock, A., *Teaching as a Profession*, Butler University, Indianapolis. 1940.
Montessori, Maria, *The Montessori Method*, Frederick A. Stokes Co., New York, 1927.
Morrison, Henry C, *American Schools: A Critical Study of Our School System*, University of Chicago Press, Chicago, 1943
Mossman, Lois C., *The Activity Concept*, The Macmillan Co., New York, 1938.
"Music," *The Primary Manual*, Curriculum Bulletin 95, Cincinnati, Ohio, 1946.
Music and the Young Child, *Bulletin of the Association for Childhood Education*, Washington, D.C., 1936.
MacCartency, Laura P., "Preface and Introduction," Songs for the Nursery *School*, The Willis Music Co. Cincinnati, 1937

McConathy, Osbourne, and others, "General Suggestions," *Music Hour in the Kindergarten and First Grade*, Silver Burdett and Co, New York, 1938

National Committee on Cumulative Records, *Handbook of Cumulative Records*, U.S. Office of Education, Government Printing Office, Washington, D C., 1944.

Newer Instructional Practices of Promise, Twelfth Yearbook, Department of Supervisors and Directors of Instruction, National Education Association, Washington, D.C., 1939

Nichols, John E., and others, "Sites, Buildings and Equipment" Chap. IX, *Forty-sixth Yearbook, Part II; Early Childhood Education*, National Society for the Study of Education, Chicago, 1947.

Nickell, Vernon L, and Kindergarten Committee, *The Kindergarten*, Circular Series "A" No 38, State of Illinois, 1946

Nyswander, Dorothy B, *Solving Health Problems*, Commonwealth Fund, New York, 1942.

O'Donahoe, Marie, *Child Care and Development*, Little, Brown and Co., Boston, 1943.

Olson, Ellen, and Kindergarten Committee of the Association for Childhood Education, *A Guide to Aid in Evaluating the Modern Kindergarten* (mimeographed), Association for Childhood Education, Washington, D.C, 1947

Olson, Willard C, "The Meaning of Growth," *Child Growth in an Era of Conflict, Fifteenth Yearbook of Department of Elementary School Principals of the Michigan Education Association*, Lansing, Michigan, 1944.

Olson, Willard, "Parents Request an Extra Promotion," *Childhood Education*, Washington, D C, 18 24–28, September, 1941.

Olson, W. C., and Hughes, B. O, "The Concept of Organismic Age," *Journal of Educational Research*, 35·525–527, March, 1942

Olson, Willard C., and Hughes, Byron O, "Growth of the Child as a Whole," Chap. XII, *Child Behavior and Development*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1943.

Organizing the Elementary School for Living and Learning, 1947 Year Book of the Association for Supervision and Curriculum Development, National Education Association of the United States, Washington, D.C., 1947.

"Organizing the Program," *The Primary Manual*, Curriculum Bulletin 95, Cincinnati Public Schools, Cincinnati, 1946

Otto, Henry J., *Elementary School Organization and Administration*, D Appleton-Century Co., New York, 1944.

Pahl, Eleanor, *The Fours and Fives in Action*, Board of Education, Glencoe, Ill., 1947.

Parker, Bertha, and others, *The Basic Science Education Series*, Row, Peterson and Co., (See detailed listing in Selected References, Chap XVIII.) Evanston, Ill, 1941–1947.

Patri, Angelo, *How to Help Your Child Grow Up· Suggestions for Guiding Children, from Birth Through Adolescence*, Rand McNally, Chicago, 1948

Perrine, Van Dearing, *Let the Child Draw*, Frederick A. Stokes, New York, 1936.

Perry, Evadna K, *Crafts for Fun*, William Morrow and Co., Inc., New York, 1940

"Physical Education in the Kindergarten," *The Primary Manual*, Curriculum Bulletin 95, Cincinnati Public Schools, Cincinnati, 1946.

Piaget, Jean, *Childhood Experience in Personality and Behavior Disorders*, Ronald Press, New York, 1944.

Portfolio for Kindergarten Teachers, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D C , 1945.
Portfolio on Materials for Work and Play, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D C., 1945
Pratt, Charles E , and Cushman, C. Leslie, *Teacher Education in Service*, American Council on Education, Washington, D.C., 1944.
Prescott, Daniel A., *Emotions and the Educative Process*, American Council on Education, Washington, D.C , 1938.
The Primary Manual, Curriculum *Bulletin* 95, The Cincinnati Public Schools, Cincinnati, 1946.
Pryor, Helen B , *As the Child Grows*, Silver Burdett Co , New York, 1943

Rand, Winified; Sweeney, Mary, and Vincent, E. Lee, *Growth and Development of the Young Child*, W B Saunders Co., Philadelphia, 1941.
Readiness for Learning, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D.C , 1941.
Records and Reports, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D C , 1942.
Reed, Mary M., and Wright, Lula E., *The Beginnings of the Social Sciences*, Charles Scribner's Sons, New York, 1932
Reinoehl, Charles M , and Ayer, Fred C., *Class-Room Administration and Pupil Adjustment*, D. Appleton-Century Co , New York, 1940
Reynolds, Martha M , *Children from Seed to Saplings*, McGraw-Hill Book Co , New York, 1939.
Robinson, Helen M , and Ingram, Christine P , "Selected References from the Literature on Exceptional Children," *Elementary School Journal*, 44.542–552, May, 1944
Rugg, Harold, *Foundations for American Education*, World Book Co., Yonkers, New York, 1947.
Rugg, Harold, and Shumaker, Ann, "The Copy Book Regime" and "The Creative Artist Enters," *The Child Centered School*, World Book Co., Yonkers, New York, 1928.
Ryan, Carson, *Mental Health Through Education*, Commonwealth Fund, New York, 1938.

Sargent, Helen, "Projective Methods: Their Origins, Theory and Application in Personality Research," *Psychological Bulletin*, 40:257–293, May, 1945
Sawyer, Ruth, *The Way of the Story Teller*, The Viking Press, New York, 1942
Schaefer-Simmern, Henry, The *Unfolding of Artistic Activity*, University of California Press, Berkeley and Los Angeles, Calif , 1948
Schneideman, Rose, *Democratic Education in Practice*, Harper and Brothers, New York, 1945.
School Housing Needs of Young Children, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D C., 1939.
Science Education in the American Schools, Forty-sixth Yearbook of the National Society for the Study of Education· Part I, University of Chicago Press, Chicago, 1947.
Seashore, Carl E., "Music Before the Age of Six," *Why We Love Music*, Oliver Ditson Co , Philadelphia, 1941.
Segel, David, and others, *Handbook of Cumulative Records*, Bulletin No. 5, U.S. Office of Education, Washington, D.C., 1945
Shaw, Ruth F , *Finger Painting*, Little Brown and Co , Boston, 1939
Shedlock, Marie, *The Art of the Story Teller*, D. Appleton and Co., New York, 1929 (revision)

Sheehy, Emma D., *There's Music in Children*, Henry Holt and Co. Inc., New York, 1946.
Sherer, Lorraine, *Their First Years in School*, Los Angeles County Board of Education, Los Angeles, 1939
Shoemaker, Rowena, and Lambert, Clara, *Let Them Play*, Play School Association, New York, 1943
Skinner C. E., and Harriman P. L., (editors), "The Exceptional Child," Chapter XVI, *Child Psychology. Child Development and Modern Education*, The Macmillan Co., New York, 1941.
Smart, M. S., and Smart, R. C., *It's a Wise Parent*, Charles Scribner's Sons, 1944.
Spock, Benjamin, *The Common Sense Book of Baby and Child Care*, Duell, Sloan and Pearce, New York, 1946
Staff of the Division on Child Development and Teacher Personnel, *Helping Teachers Understand Children*, American Council on Education, Washington, D C., 1945
Stevens, Bertha, *How Miracles Abound*, John Day Co., Inc., New York, 1941.
Strain, Frances Bruce, *Your Child, His Family and Friends*, D. Appleton-Century Co., New York, 1943.
Strang, Ruth M., *An Introduction to Child Study*, The Macmillan Co., New York, 1938
Strang, Ruth M., *Reporting to Parents*, Bureau of Publications, Teachers College, Columbia University, New York, 1947
Strang, Ruth M., and Smiley, Dean F., *The Role of the Teacher in Health Education*, The Macmillan Co., New York, 1941.
Stratemeyer, Florence B., Forkner, H. L.; McKim, M. G.; and associates, *Developing a Curriculum for Modern Living*, Bureau of Publications, Teachers College, Columbia University, New York, 1947
Streitz, Ruth, "An Evaluation of Units of Work," *Childhood Education*, 15.258–261, February, 1939.
Struck, F. Theodore, *Creative Teaching*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1938
Syrkin, Marie, *Your School, Your Children*, L. B. Fisher Publishing Corp., 1944

Teachers! Are These Your Children? Board of Education, New York City, N.Y., 1946
This Is Science, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D.C., 1945.
Thorn, Alice G., *Music for Young Children*, Charles Scribner's Sons, New York, 1929.
Traxler, Arthur E., *How to Use Cumulative Records*, Science Research Association, Chicago, 1947.
Traxler, Arthur E., *Techniques of Guidance*, Harper and Brothers, New York, 1945

Updegraff, Ruth; Chittenden, Gertrude E., Dawe, Helen C., and Gutteridge, Mary V., "Research and the Curriculum," Chapter VII, *Forty-sixth Year Book, Part II: Early Childhood Education*, National Society for the Study of Education, Chicago University Press, Chicago, 1947
Updegraff, Ruth, *et al.*, *Practice in Preschool Education*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1938.
Using Audio-Visual Materials with Children, Bulletin of the Association for Childhood Education, Washington, D.C., 1947

Waring, Ethel B., and Wilker, Marguerite, *Helping Children Learn*, Ithaca Press, Ithaca, New York, 1939

Washburn, Ruth W., *Children Have Their Reasons*, D. Appleton-Century Co., Inc, New York, 1942.
White House Conference on Child Health and Protection, Section III—Education and Training, Committee on Special Classes—*Special Education· The Handicapped and Gifted*, Century Co, New York, 1931.
Willcockson, Mary, and Horn, Ernest, *Social Education for Young Children in the Kindergarten and Primary Grades*, Curriculum Series No. 4, National Council for Social Studies, Washington, D.C, 1946
Willey, Roy De Ven, and Young, H. A., *Radio in Elementary Education*, D. C. Heath & Co., Boston, 1948.
Wittich, Walter S., and Fowlkes, John G, *Audio-Visual Paths to Learning*, Harper and Brothers, New York, 1946
Witty, Paul A, "Some Recent Research in Child Development," *Childhood Education*, 1943.
Witty, Paul, and Skinner, Charles, *Mental Hygiene in Modern Education*, Farrar and Rinehart, New York, 1939
Woelfel, Norman, and Tyler, I. Keith, *Radio and the School*, World Book Co, New York, 1945.
Wolf, Anna W. M., *The Parent's Manual*, Simon and Schuster, Inc, N Y, 1944.
Wolff, Werner, *Personality of the Preschool Child*, Grune and Stratton, Inc., New York, 1946 .
Working With the Child From Two to Six, Ohio Curriculum Bulletin No 5, State Department of Education, Columbus, Ohio, 1944
Wrightstone, J Wayne, and Campbell, Doak D., *Social Studies and the American Way of Life*, Row, Peterson and Co, Evanston, Ill., 1942.

Zarchy, Harry, *Let's Make Something*, Alfred A. Knopf, Inc, New York, 1941.

A BIBLIOGRAPHY OF STANDARDIZED TESTS,
RATING SCALES, AND CHECK LISTS
FOR
KINDERGARTEN CHILDREN AND TEACHERS

General Intelligence Tests

Group Mental Tests

Baker, H. J., and Kaufman, H, *Detroit Kindergarten Test*, World Book Co., Yonkers, New, York, 1922.
Cole, L W., and Vincent, L. E., *Cole-Vincent Test for School Entrants*, Bureau of Educational Measurements and Standards, Kansas State Teachers College, Emporia, Kans, 1924.
Engel, A. M., *Detroit First Grade Intelligence Test* (Kindergarten and First Grade), World Book Co, Yonkers, New York, 1921
Pintner, R., and Cunningham, B., *Pintner-Cunningham Primary Mental Test*, World Book Co., Yonkers, New York, 1923.
Thurstone, L. L, *Test of Primary Mental Abilities for Ages Five and Six*, Science Research Association, Chicago, 1947.

Individual Mental Tests

*Arthur, G, *Arthur Point Scale of Performance*, C. H. Stoelting Co, Chicago, 1925.

* The asterisk indicates that the tests so marked are to be administered only by certified testers, psychometricians, or psychologists.

Goodenough, F. L., "Drawing a Man," See Goodenough, F. L., *The Measurement of Intelligence by Drawing*, World Book Co., New York, 1926
*Goodenough, F. L.; Foster, J. C.; and Van Wagenen, M. J., *Minnesota Pre-School Scale*, Educational Test Bureau, Inc, Minneapolis, 1932.
*Kuhlman, F., *Kuhlman Revision of the Binet Tests*, Educational Test Bureau, Inc., Minneapolis, 1922, 1938
*Stutsman, R., *Merrill-Palmer Scale of Mental Tests*, C. H. Stoelting Co, Chicago, Illinois, 1926, 1931.
*Terman, L. M., and others, *Stanford Revision of the Binet Scale, Forms L and M*, Houghton Mifflin Co., Boston, 1937.

Character and Personality

Doll, E. A., *Vineland Social Maturity Scale*, Psychological Corporation, New York, 1935, 1947.
Haggerty, M. E.; Olson, W. C; and Wickman, E K., *Haggerty-Olson-Wickman Behavior Rating Schedules*, World Book Co., New York, 1930
Marston, L. R., *Marston Introversion-Extroversion Tests*, University of Iowa Studies in Child Welfare, 3, C H Stoelting Co., Chicago, 1932
Thorpe, L. P.; Clark, W W.; and Tiegs, E. W, *California Test of Personality—Primary, Form A*, California Test Bureau, Los Angeles, 1942.

General Information

Probst, C A., "A General Information Test for Kindergarten Children," *Child Development*, 1931, 2 81–95
Sangren, P. V., *Information Test for Young Children*, World Book Co., Yonkers, New York, 1930.
Smith, J, "A Test of General Information for Children of Pre-School Age" (on file at Department of Child Welfare, State University of Iowa), *Journal of Experimental Education*, 1943, 12:92–105.

Vision

Betts, Emmett A., *Visual Sensation and Perception Tests*, Keystone View Company, Meadville, Pennsylvania, 1936.
Snellen "E" Chart Test, American Optical Co., Southbridge, Massachusetts
Sullivan, E. T.; Clark, W. W.; and Tiegs, E. W., *California Test of Mental Maturity* (see Test I), Southern California School Book Depository, Ltd., Los Angeles, 1936.

Speech

Arnold, G, *Articulation and Sound Recognition Test*, Expression Co., Boston.
Bryngelson, B., and Glaspey, E., *Speech Improvement Cards* and manual, *Speech in the Classroom*, Scott, Foresman and Co., Chicago, 1941.

Readiness

Arithmetic

Brueckner, L. J., *Co-ordinated Scales of Attainment—Battery I*, Primary Arithmetic (ages 5½–6½), Educational Test Bureau, Inc., Minneapolis, 1947.
Wittich, W. A, "A Number Readiness Test," *School Executive*, 1942, 61:11–13.

Reading

Binion, H. S., and Beck, R. L., *Binion-Beck Reading Readiness Test*, Acorn Publishing Co., Rockville Center, New York, 1945.
Gates, A. I., *Gates Reading Readiness Test*, Bureau of Publications, Teachers College, Columbia University, New York, 1939.
Hildreth, G. H., and Griffiths, N. I., *Metropolitan Readiness Tests*, World Book Co., Yonkers, New York, 1932.
Lee, J. M., and Clark, W. W., *Lee-Clark Reading Readiness Tests*, California Test Bureau, Los Angeles, 1931.
Monroe, M., *Monroe Reading Aptitude Tests, Primary Form*, Houghton Mifflin Co., Boston, 1935.
Staff of the Bureau of Reference, Research and Statistics, *New York Reading Readiness Tests*, Board of Education, New York, 1944.
Stevens, A. C., Stevens Reading Readiness Test, World Book Co., Yonkers, New York, 1938.
Van Wagenen, M. J., *Van Wagenen Reading Readiness Tests*, Educational Test Bureau, Inc., Minneapolis, 1932.

Teacher Rating Scales and Check Lists

Anderson, H. H., "Mental Hygiene Scale for Teachers," *American Journal of Orthopsychiatry*, 1940, 10.253–264.
Anderson, H. H., "Techniques for Recording Dominative and Integrative Contacts Which Teachers Have with Kindergarten Children," *Child Development*, 1939, 10·73–89
Baxter, B., "Teacher Rating Scale," *National Educational Association Journal*, 1938, 27.81.
Flory, C. D., "Self Rating Scale for Prospective Teachers," *Educational Administration and Supervision*, 1930, 16·135–143.
Sanderson, M., "A Personal Check List for the Teacher," *National Education* Association Journal, 1939, 28.183
Updegraff, R., "Rating Scale for Nursery School Teachers," see: Updegraff, R., and others, *Practice in Preschool Education*, McGraw-Hill Book Co, New York, 1938, pp 338–345

A GUIDE TO CURRENT THINKING
IN THE AREA OF EARLY CHILDHOOD EDUCATION

(*Abstracts, Bulletins, Educational Indexes, Pamphlets, Periodicals*)

American Education Radio Journal, Association for Education by Radio, 228 N. LaSalle St, Chicago, Ill — Nine issues $2 00
Association for Childhood Education—Bulletins and Pamphlets, Association for Childhood Education, 1200 15th St. N W, Washington 5, D.C — Various Prices
Child Development, Society for Research in Child Development, National Research Council, Washington 25, D C — Four issues $4 00
Child Development Abstracts Bibliography, Society for Research in Child Development, National Research Council, Washington 25, D C. — Six issues $5 00
Child Study Association of America, 221 W. 57th St., New York 19, N Y. —Bulletins and Pamphlets — Various Prices
Child Study, Child Study Association of America, 221 W. 57th St., New York 19, N.Y. — Four issues $1.50

Childhood Education, Association for Childhood Education, 1200 15th St. N.W., Washington 5, D.C. Nine issues $3.50

Educational Film Catalog, H. W. Wilson Co., 950 University Ave., New York. See library copy

Educational Index, H. W. Wilson Co., 950 University Ave., New York. See library copy

Elementary School Journal, University of Chicago, Chicago, Ill. Monthly—academic year $2.50

Encyclopedia of Educational Research, The Macmillan Co., New York. See library copy

Encyclopedia of Modern Education, Philosophical Library Inc., New York. See library copy

Film and Radio Guide, Educational and Recreational Guides, Inc., 172 Renner Ave., Newark, N.J. Nine issues $2.00

Grade Teacher, The, Educational Publishing Corp., Darien, Conn. Ten issues $3.00

Horn Book Magazine, The Horn Book Inc., 248 Boylston St., Boston 16, Mass. Six issues $3.00

Hygeia, American Medical Association, 535 N. Dearborn St., Chicago 10, Ill. Twelve issues $2.50

Instructor, The, F. A. Owen Publishing Co., Instructor Park, Dansville, N.Y. Ten issues $4.00

Journal of Experimental Education, University of Wisconsin, Madison 6, Wis. Four issues $5.00

National Education Association—Bulletins and Pamphlets, National Education Association, 1201 16th St., N.W., Washington 6, D.C. Various Prices

National Parent-Teacher, National Congress of Parents and Teachers, Inc., 600 Michigan Boulevard, Chicago 5, Ill. Ten issues $1.00

New York Committee on Mental Hygiene—Bulletins and Pamphlets, New York Committee on Mental Hygiene of the State Charities Aid Association, 105 E. 22nd St., New York 10, N.Y. Various Prices

Parents' Magazine, Parents' Institute Inc., 53 Vanderbilt Ave., New York 17, N.Y. Twelve issues $2.50

Progressive Education, American Education Fellowship, 34 Main St., Champaign, Ill. Eight issues $3.75

School and Society, Society for the Advancement of Education, Inc., 15 Amsterdam Ave., New York 23, N.Y. Weekly issues $7.00

School Arts, School Arts, Printers Building, 44 Portland St., Worcester 8, Mass. Monthly—academic year $4.00

School Board Journal, Bruce Publishing Co., Milwaukee 1, Wis. Twelve issues $3.00

School Executive, The School Executive, 470 4th Ave., New York 16, N.Y. Twelve issues $2.00

School Life, U.S. Office of Education, Federal Security Agency, Washington 25, D.C. Ten issues $1.00

School Review, Department of Education, University of Chicago Press, 5750 Ellis Ave., Chicago 37, Ill. Monthly—academic year $2.50

Teachers College Record, Bureau of Publications, Teachers College, Columbia University, 525 W. 120th St., New York 27, N.Y. Eight issues $3.00

Understanding the Child, National Committee for Mental Hygiene, 1790 Broadway, New York 19, N.Y. Four issues $1.00

U.S. Children's Bureau—Bulletins and Pamphlets, U.S. Children's Bureau, Federal Security Agency, Washington 25, D.C. Various Prices

U.S. Office of Education—Bulletins and Pamphlets, U.S. Office of Education, Federal Security Agency, Washington 25, D.C. Various Prices

Index

Abilities, special, 294, 419
Absence (*see* Attendance)
Achievement, 156, 170, 173, 186ff, 414f
Activity, kinds of, 68f, 172ff; big muscle, 73f; activity program, 126f, 128ff, 152, 167, 172ff, 186, 191ff (*see also* Free play, Music, Work period, etc.)
Actor, 80, 102
Admission, 1, 110, 386, 406
Age differences, 1ff, 8f, 11f, 18ff, 59, 106, 155, 236, 406
Aims of the kindergarten, 18ff, 144
Air, 61, 283, 320ff
Airplanes, 111, 117, 144, 150, 152, 219, 231, 250, 292, 322
Alcohol, 78, 86, 182
Anecdotal records, 413f
Anger, 9f, 19, 380, 397, 407
Animals, 8, 81, 88f, 102, 105, 111, 132, 137, 144, 184, 195, 204, 213ff, 231, 250, 296f, 344ff; cages for, 81, 88
Apparatus, 73f, 75, 85, 121, 193ff, 199
Apprenticeship, 32f
Aprons, 78f, 182
Aquarium, 81, 88 (*see also* Fish)
Arithmetic (*see* Number)
Art, 100, 105f, 121, 388
Assembly periods, 167f, 291f, 371 (*see also* Discussion)
Association for Childhood Education, 372
Attendance, 63f, 113, 156, 376, 402
Audio-visual experiences, 362ff, 365ff
Audio-visual materials, 369ff; sources of, 372f
Authority, 112
Autumn, 132ff, 211, 216, 229f

Balls, 73, 85, 118, 193ff, 250, 377, 380
Band, 89, 121, 243ff, 252, 257ff
Beads, 76, 85, 111f, 194
Beaverboard, 77, 86
Bees, 19, 292, 298, 353f
Behavior, social, 11f, 28, 38, 198, 324, 391ff, 415, 417f (*see also* Exceptional child)
Big-muscle activity, 61, 73, 85, 193ff
Birds, 81, 88, 132, 137, 195, 204, 231, 250, 292, 296, 344f
Birthday, 138, 292
Blackboards, 78, 83, 154, 167, 174f
Blankets, 68
Blocks, 9, 12, 77, 80, 86, 105, 111, 132, 144, 170, 175, 194f
Boats, 79, 105, 117, 144, 204, 231, 250, 292, 357
Books, children's, 91, 194; selection of, 82, 203ff, 212f; care of, 144, 201f, 205; rhythm books, 252f; song books, 232f; story books, 217ff (*see also* Library)
Brooms, 75, 79, 84, 168, 172
Brueckner, L. J., 413
Brushes, paint, 78, 86, 92, 180; scrub, 75, 84, 168, 172
Bulbs, 5, 343
Bulletin board, 83f

Cage, 81, 88
Candles, 59, 181

Carpentry table (see Workbench)
Centers of interest, 111, 126ff, 291; criteria for evaluating interests, 128ff; major interests, 130ff
Chairs, 58, 69, 72, 82, 84, 111, 167, 203, 224
Chalk, 78, 86, 154, 174f, 194, 334
Character (*see* Citizenship, Emotions, Exceptional child, Leadership, etc.)
Chicken pox, 64f
Chickens, 346f
Child, exceptional, crippled, odd-appearing, immature, etc., 376ff; information from home, 402ff; record for, 419
Chimes, 194
Chorea, 392
Christianson, Helen, 248
Christmas, 88, 128, 134ff, 139, 215, 230
Church, 34f (*see also* Religion)
Circus, 128, 137, 292
Citizenship, 33, 35, 388
Clay, 79f, 86, 91, 105, 132, 135, 168, 177f, 184, 334
Cleanliness, 20, 68, 169f, 205
Climbing, 3, 73; apparatus for, 69, 73, 85, 111, 194
Cloth, 79f, 86, 91, 132, 139, 179, 168f, 186
Clothes, 3, 28, 59, 78f, 213, 379, 384
Clouds, 323
Cocoons, 292, 351f
Colds, 63f, 420
Collecting, 8f
Comenius, John, 363
Comic strips, 29
Commands, 39, 41, 113, 198, 421
Community, 33ff, 128f, 137, 139, 215, 309, 311ff, 404 (*see also* Environment)
Competition, 261, 272
Compoboard, 76, 174 (see also Beaverboard)
Concerts, 247f
"Cone of experience," 364f
Conferences, parent, 424ff
Construction, 77f, 86, 97f, 128, 142, 160ff, 173, 183, 194
Contacts, parent-teacher, 119, 423f
Contagious diseases, 18, 32, 63ff, 407, 409
Conversation, 4, 17, 34, 64, 101, 196, 205, 211, 289ff, 292f, 308
Co-operation, 160, 170, 173, 191, 194, 311; school-home, 35, 70, 402
Cost (*see* Expenses)
Costumes, 81, 88, 185, 210, 243
Cots, 68, 76
Courtesy, 21, 170, 415, 425
Crayons, 3, 78, 86, 91, 103, 111, 117, 132, 139, 154, 169, 170, 175f, 194
Creativity, 8, 96ff, 161, 227f, 245, 293ff
Crippled child, 376f
Criteria for evaluating experiences, 128
Criticism, 22, 187ff, 395, 415
Cumulative records, 401, 421
Cupboards, 113, 169
Curriculum, 126ff (see *also* Program)

Dale, Edgar, 364f
Dancing, 103, 236f, 248
Deafness, 381ff, 387
Death, 8
Demonstration, 239f, 243, 262, 366
Dentist, 63
Dewey, John, 17, 364
Dictator, 198
Diphtheria, 65
Directed work, 162ff
Discussion, 22, 68, 167f, 187ff, 211, 291, 400
Dismissal, 51, 119ff
Distractibility, 392
Doctor, 34, 63, 65, 67, 384, 409f
Dogs, 347, 396
Doing, 21, 96f, 364ff
Doll corner, 80, 88, 167, 194

Dolls, 8, 76, 80, 88, 97, 105, 130, 172, 285
Dramatic play, 80f, 88, 102, 106, 191, 194, 201, 264, 268ff, 291, 358
Dramatization, 22, 101f, 121, 128, 137, 208, 210, 250f, 254, 289, 293, 388
Drawing, 3, 78, 86, 91f, 103, 105, 154, 175ff, 177, 412, 414
Dream stories, 295ff
Dreams, 8, 10, 209, 295
Drinking fountain, 59, 68, 114, 281
Dustpan, 75, 79, 84, 168

"E" Chart (Snellen), 380 (*see also* *Appendix*)
Easels, 78, 86, 179, 183
Easter, 139, 216, 230
Eczema, 67
Educational theories, 16ff, 363f
Effort, 187f, 389, 394
Electricity, 62, 331f, 357
Elementary school (see First grade)
Elements and forces of nature, 320ff
Emotions, 9ff, 18f, 96, 100, 122, 156f, 191, 198, 236, 242, 248f, 260f, 396f, 415, 418
Entrance, school, 1, 108, 110, 156 (*see also* Attendance)
Environment, 7, 38, 44f, 55ff, 61, 96, 103, 130f, 305, 307, 312ff, 314f, 318, 320
Equipment, 72ff, 83ff, 90ff, 168f, 191, 193 (*see also* Apparatus *and* Materials)
Erasers, 61, 86, 174
Erasmus, Desiderius, 363
Ethics for teachers, 34f
Evaluation, 121, 128f, 186ff
Evaporation, 324
Exceptional child, 376ff; aggressive, 198, bully, 395f, deaf, 381f; defective vision, 380, defective speech, 384ff; distractible, 392f; immature, 158, 167, 242, 386ff; irresponsible, 394; leader, 12; overly-emotional, 396f, timid, 110, 175, 242, 396
Excursions, 123, 139, 149, 292, 297, 315, 317ff
Exhibits, 81, 367
Expendable supplies, 91ff
Expenses, 83ff, 90
Experiences, 5f, 14, 21, 30f, 75, 77, 97ff, 99f, 100, 102, 122, 126ff, 135, 152f, 173, 223, 227, 236, 238, 246, 248, 262, 309, 320ff, 362ff, 369
Experiment, 7f, 96ff, 103, 160, 169, 320ff

Fact and fancy, 101, 201, 209, 293f
Family, 388, 403ff, 408f
Farms, 133, 142, 345ff
Fatigue, 69, 281, 286, 384
Fear, 10, 396f, 407
Fence, 195
Films, 83, 364, 367f, 370ff
Finger paint, 86, 180f
Finger plays, 113, 212, 216
Fire, 8, 55f, 62, 130, 139, 299f, 329f
First aid, 67, 85, 91
First day, 108ff
First grade, 31, 117, 155ff, 172, 201, 389f, 401, 412f
Fish, 81, 88f, 111, 139, 195, 349f
Flags, 81, 88, 138f
Floor, 57f, 206, 224, 282f
Fog, 323
Folk tales, 204, 206, 213
Food, 68, 132f, 136f, 144, 281 (*see also* Luncheon)
Foreign language, 379
Foreign picture books, 210, 297
Free play, 49, 191ff, 205, 238, 243, 261, 289
Freedom, 38f, 44, 52, 112f, 193, 196
Friendships, 11, 28, 52, 193
Froebel, Friedrich, 16f, 142, 363
Frogs, 139, 350f
Frost, 326
Fruit, 338

Furniture, 58, 72f, 82, 90, 132, 172

Games, 85, 113, 115, 118, 121, 136, 152, 154, 193, 226, 260ff, 264ff, 281, 284, 292, 377, 379, 383
Gardens, 5, 17, 81, 88, 128, 132, 142ff, 340ff
Gifts, 134ff, 137
Goodenough, Florence L., 391, 412
Grammar, 101, 289, 302
Grass, 195, 340
Gravity, 332
Group, composition, 122, 419; criticism, 187ff; experience, 162ff, 211; mood, 206, 247
Gymnasium, 73, 82, 123, 172, 193, 261

Habits, 7, 21f, 41, 68, 152, 160, 167, 170, 206, 260, 388
Haggerty-Olson-Wickman rating scale, 412
Hail, 326
Halloween, 88, 133, 137, 215, 230
Handbooks, kindergarten, 22, 24
Handedness, 3, 390f
Handicaps, 376ff, 411
Handkerchief, 68
Hazards, 55, 57, 61f
Health, 18, 31f, 62ff, 68f, 128, 155, 170, 409ff
Hearing, 207, 265, 273f, 381ff, 411
Hedge to shut off playground, 195
Height, 1f, 63, 72
Height-weight-age table, 2
Hens, 346f
Here-and-now stories, 206, 220
Heredity, 14, 22
Hives, 67
Holiday, 133ff, 138f, 215, 230f, 292 (*see also* Vacation)
Home, 22, 31, 73, 118, 128, 130f, 173, 292, 388, 396, 402f, 408ff, 421ff
Hoover, Herbert, 33
Horizontal bars, ladder, 73
Housekeeping, 17, 61, 75, 80, 84, 102, 121, 160 (*see also* Playhouse *and* Doll corner)
Humidity, 61, 323f
Humor, 10f, 28f

Ice, 327
Illness, 31, 63, 65, 384, 409 (*see also* Health)
Illustrations, 82f, 203ff (*see also* Pictures)
Imaginary companions, 11
Imaginary stories, 204, 214, 293ff
Imagination, 7f, 96, 99, 191, 201, 209f
Imitation, 208, 262, 265f
Immaturity, 158, 167f, 386ff, 406
Impartiality, 20, 28f
Impetigo, 67
Inanimate life, 337ff
Index, pictorial, 153
Indians, study and music of, 134, 230, 251
Individual differences, 2, 12, 14, 294f, 376ff
Influenza, 66
Information, 5f, 17, 19, 21, 44, 46, 52, 97, 127, 153, 201, 215, 307ff, 317, 358
Injuries, 57, 67f
Inquiring mind, 169, 315, 358
In-service education, 35f
Insects (bees, ants, etc.), 132, 144, 204, 292, 351ff
Instruments, musical, 194, 236, 238, 243ff
Intelligence, 3ff, 12, 14, 122, 147, 387ff, 390, 401, 406, 411f
Interest, 8f, 14, 19, 21, 69, 127f, 169, 173, 191, 203f, 206, 232, 263, 292, 305, 307, 315, 405, 407, 415, 418 (*see also* Centers of interest)
Interruptions, 27, 208
Irresponsible child, 394
Irritability, 65, 69
Isolation, 68, 397
Itch (scabies), 67

Janitor, 58, 114, 148
Jingles, made-up, 295ff
Jumping rope, 85, 193
Jungle gym, 69, 73, 85, 111, 194

Kawin, Ethel, 400
Kindergarten letters, 151, 297ff, 317

Ladders, 69, 73, 85
Language, 3ff, 19, 101f, 121, 152, 289f, 300ff, 397f, 414, 417 (*see also* Speech)
Laughter, 10, 28f
Leadership, 12, 25f, 52, 191, 201, 242, 245
Learning, 6f, 19ff, 41, 44, 154f, 160, 186f, 223, 226f, 304f, 362ff, 366
Left-handedness, 3, 390f
Leisure, 194, 205
Letters, dictated, 101, 151, 289, 297f
Letter substitutions and omissions, 385f
Library, 50f, 73, 82, 84, 111, 113, 118, 153, 172, 201ff, 238
Lighting, 59
Lightning, 325
Lincoln, Abraham, 138
Linoleum, 58, 76, 84
Lip reading, 383
Literature (*see* Books, Poetry, *and* Stories)
Locker, 59, 84, 111, 144
Luncheon, 114, 121, 281, 292

Magnetic attraction, 332
Make-up stories, 101, 209, 293ff
Manipulation, 76f, 85, 111, 116, 152, 167, 172, 194
Mannerisms, 208
Manual activities, 21f, 414 (*see also specific activities*)
Marston rating scale, 412
Materials, 8, 20, 32, 76ff, 83ff, 113, 127, 160ff, 169, 174ff, 191, 194, 199, 248ff, 261, 413
Maturity level, group, 44
Maypole, 142, 144
Measles, 66
Measures, 156, 387 (*see also* Tests); height-weight, 2, 63, 384
Mechanical devices and forces, 355ff
Memory, 99, 105, 211
Mental development, 3ff, 14, 155ff, 264, 276f, 387, 390, 401, 406, 411 (*see also* Intelligence)
Metropolitan Readiness Test, 413 (*see also Appendix*)
Minnesota Pre-School Test, 411 (*see also Appendix*)
Models, 21, 178
Montessori, Maria, 16f, 363f
Moon, 232, 292, 336
Mother, 10, 20, 64f, 102, 108, 110, 115, 136, 164, 166, 286, 378, 385, 394, 397, 403, 406, 408f, 419, 424f
Moths, 139, 351, 353
Motion pictures, 146, 292, 364, 367, 371, 405, 408
Motivation, 7
Motor development, 3, 17, 73, 85, 179, 236f, 260, 271f, 415
Mounting board, 78, 86
Muscle control, 285, 392
Museum, 81, 367
Music, 81f, 102f, 112, 114, 121, 155, 211, 223ff, 226f, 236ff, 247, 284, 388; books, 232f, 252f; instruments, 89, 238, 245; recordings, 233f, 253ff; rhythms, 249ff; songs, 229ff

Nagging, 388
Nature, 121, 128, 139, 215, 320ff
Neighborhood (*see* Community)
Nests, 76, 85, 312
Newspaper, 5, 22, 76
Newsprint (unprinted news, and expression paper), 78, 87
Number, 5f, 154, 264
Nurse, 55, 63ff, 292, 377, 380, 384
Nursery schools, 26, 31f, 116ff, 203, 249

Observation, 31f, 59, 103, 132, 196, 309, 320ff, 364ff, 414
Occupations, 311, 355, 409
Odd child, 378
Oilcloth, 79, 136, 178f, 182
Oral language, 300ff
Oral reports, 422f
Order form, 94
Originality, 97, 188, 209, 227f, 240, 262, 293ff
Outdoor play, 57, 75, 115, 195
Overstimulation, 198, 394

Paint, 86, 92; enamel, 181f; flat, 181f; finger, 180f; opaque water color, 179; remover, 182
Paintbrushes, 78, 86, 170, 180
Painting, 17, 39, 78, 103, 105, 154, 170, 179ff
Paper, 78, 86f, 92, 100, 105, 111, 132, 136, 139, 142, 144, 169f, 175, 182ff; construction, 78, 86, 92, 183; crêpe, 78, 86; Manila, 78, 86, 92, 183; mounting board, 78, 86, 92; newsprint, 76, 78, 87, 92, 183; tagboard, 78, 87, 92, 169; tissue, 78, 86, 92, 183; shelf, 181, 183; wrapping, 78, 86, 92, 183
Paper bags, 87, 136
Paper cups, 180
Paper cutter, 87
Paper fasteners, 87, 92
Paper plates, 92
Parent conferences, 423ff
Parent-Teacher Association, 423
Parents, 22, 33, 63, 110, 115, 135f, 157, 163f, 166, 308, 311, 319, 380f, 384, 387, 389, 397, 401, 405, 421, 424
Party, 136
Passive relaxation, 279
Paste, 78, 87, 92, 172
Patriotism (see Flags)
Pause, 208
Pegboards, 76, 85, 111
Pencil holders, 135, 177
Pencils, 3, 78, 87, 92, 177
People, 354f
Personality difficulties, 156 (see also Chapter XX)
Pets, 81, 88, 195, 346ff
Phonograph, 82, 238, 247f, 367, 371; recordings, 221f, 233f, 253ff, 371
Physical development, 1ff, 18f, 155, 160, 260; physical examination, 62f, 384, 401, 406; physical exercise, 69, 73f, 85, 116, 121, 264
Physician (see Doctor)
Piano, 82, 89, 103, 112f, 194, 198, 224f, 238f, 246, 249ff
Picnic, 144
Pictures, 17, 21, 59, 78, 89, 103, 105, 115, 144, 153, 209, 247, 317, 358, 362f, 367f, 370, 414; classification, 82f; interpretation, 289, 297 (see *also* Illustrations)
Pitch pipe, 82, 225
Plans, 21, 160, 166f, 191
Plant life, 342f
Plasticine, 79, 93, 184
Play, 8f, 17, 21, 68f, 73, 102, 191, 193, 260, 264f (*see also* Chapter XV)
Playground, 57, 75, 115, 123, 193ff
Playhouse, 80, 130, 167, 173, 194 (*see also* Doll corner)
Play materials (see Materials)
Poetry, 151, 211f, 216, 237, 247, 289, 295f, 358 (see also Books)
Positive criticism, 22, 186ff
Post office, 128, 139, 147ff, 291
Powder paint, 86, 179f
Praise, 22, 188, 198, 370f
Prices, 83ff, 90
Principles, guiding, 21f
Printing, 155, 204
Problem child (see Exceptional child)
Problem solving, 7, 19, 39ff, 44, 46, 52, 127, 153, 160f, 164ff, 188, 305
Probst Information Test, 413

Program, 1, 22, 69, 108f, 110ff, 120f, 126, 129, 136, 172, 193, 210, 213, 229, 237, 279, 387
Promotion, 155ff, 158, 387, 390, 406, 417
Puzzles, 76, 86, 111, 117, 194

Quarrels, 10f, 48
Questions, 4ff, 32, 169, 208, 308, 315, 318 (see *also* "*Questions and Problems*" at end of each *chapter*)

Race, 22, 379
Radio, 29, 82, 89, 292, 297, 364, 367, 371f, 405
Rain, 324f
Raising standards, 170, 186f, 189, 223, 242f, 301f
Rating scales, 412 (see *also* Appendix)
Rats, white, 89, 348
Readiness for learning, 152, 157ff, 401, 412f
Reading, 111, 153f, 157, 167, 204, 206f, 293, 368, 389f
Recordings, rhythms, 253ff; songs, 233f; stories, 221f
Records, 157f, 400ff
Relationships (meanings), 46, 152, 305
Relaxation, 193, 279ff, 284ff
Religion, 34, 134, 139
Responsibility, 17, 20, 168, 170, 172, 378, 394f
Rest, 76, 85, 114, 120f, 123, 126, 193, 198, 237, 279ff, 377, 384
Reward, 7, 21
Rhythms, 82, 89, 102, 116, 118, 120f, 136, 151, 155, 236ff, 281
Rhyming jingles, 212, 289, 295
Riddles, 289, 295f
Ringworm, 67
Rocking board, 73, 193
Room, school, 38, 52, 57ff, 61, 69, 83, 168, 193f
Rousseau, Jean Jacques, 363
Rugs, 48, 61, 76, 85, 114, 198, 282ff, 394
Rules, 62, 153, 191, 240, 261f, 292
Rural schools, 62, 307, 312

Safety, 39, 55, 57f, 61f, 170, 318
Sand, 78f, 87, 93, 111, 117, 172, 185, 194f
Sandpaper, 78, 87
Santa Claus, 134f
Scabies, 67
Scales, 133, 356f
Scarlet fever, 66
Schedule, 120f, 123, 191, 193f, 205, 224, 237, 260, 279, 281, 289 (see *also* Program)
School bus, 319
School entrance, 1, 63, 108, 110f, 116, 118, 402; transfer, 401, 417
Schumann, Robert, 245
Science, 81, 88f, 90, 215, 304ff, 320ff, 360f, 365, 367
Scissors, 61, 78, 87, 169, 177, 194
Screens, 80, 88
Scrubbing brushes, 75, 84, 172
Seasonal interests, 126ff
Seeds, 32, 139, 142, 337f
Seesaw (see Teeter-totter)
Self-control, 118, 156, 260
Self-expression, 96ff, 100ff, 153, 160, 177 (see *also* Creativity)
Self-help, 17, 20, 41, 115f, 394
Semi-directed work time, 161, 163f
Sewing, 79, 86f
Sex differences, 2, 5, 8f, 10f, 59, 263
Sharing, 75, 123, 170, 172, 175, 201, 205, 209
Shelf paper, 181, 183
Shellac, 73, 78, 87, 92, 182
Shyness (see Timidity)
Sickness (see Contagious diseases *and* Illness)
Signals, 62, 112, 114, 240, 283
Singing, 17, 103, 114, 121, 155, 223ff, 226 (see *also* Music)
Skills, 3, 19, 97, 152, 155, 186, 418
Skin infections, 67

Sleep, 68, 286, 409
Sleet, 329
Slide, 69, 73, 85, 111, 193
Snellen "E" Chart, 380 (*see also Appendix*)
Snow, 137, 195, 328f
Social behavior, 11f, 17f, 20f, 34, 75, 116, 122, 152, 155f, 170, 172, 191, 236, 260, 264, 269f, 292, 383f, 385, 415, 417f
Social climate, 38ff
Social science, 304ff
Socio-economic scale, 4
Soil, 334f
Solitary children, 11, 75, 198, 383f (*see also* Timidity)
Songs, 82, 89, 91, 103, 114, 116, 136, 152, 223ff, 229ff, 233f, 245
Sound, 58, 332f, 385
Speech, 3ff, 29, 55, 101, 153, 289, 292, 301f, 384ff, 407
Speech teacher, 386
Spring, 139, 142, 144, 231
Squirrels, 81, 132, 345, 362
Stage properties, 80, 210
Stars, 292, 336f
Starting the year, 108, 110ff
Stereoscope, 83, 90, 364, 369f
Still films and pictures, 83, 368ff
Stones, 311, 333f
Store, 128, 139, 155
Stories, 11, 17, 82, 89, 100f, 114, 116, 118, 120f, 126, 128, 139, 151, 153, 201ff, 213ff, 221, 226, 237, 246, 289, 293ff, 317, 417
Streets, 62, 115, 195, 318, 356
Student teaching, 32f
Stuttering, 385
Suggestions, 113, 153, 167, 198, 224, 421
Summer roundup, 22, 62f, 402
Sun, 292, 335f
Superior child, 11, 390
Supervision, 33, 75
Supplies, 83ff, 91f, 169
Swings, 62, 73, 85, 111, 193, 195, 250
Symbols, 156, 363, 365, 368

Tables, 72f, 79, 81f, 84, 111, 136, 160, 167, 201, 203, 292; height-weight, 2
Tagboard, 78, 87, 92, 169
Teacher training, 17, 30ff
Teeter-totter, 73, 85, 111, 193
Teeth, 63, 411, 422
Television, 129, 372
Temper tantrums, 397, 407
Tests, 390, 406, 411 (*see also Appendix*)
Thanksgiving, 133f, 136, 215, 230
Thinking, 18, 21, 39ff, 53, 96f, 127, 161, 166f, 289f, 305
Thunder, 325
Time schedule, 120f (*see also* Schedule)
Timidity, 110f, 112, 175, 242, 396
Toilet, 20, 59, 68, 113f, 116, 120, 123, 281f
Tools, 61, 78f, 87f, 115, 132, 167, 170, 185, 364, 369ff
Toys, 68, 76, 194, 204, 214, 231, 251, 408
Traffic, 19, 62, 115, 123, 139, 319
Trains, 75, 79, 117, 144, 150, 152, 204, 215, 231, 251, 292, 311, 314, 365
Transportation, 80, 128, 137, 355f
Trees, 195, 339f
Tricycles (*see* Velocipedes)
Trips (*see* Excursions)
Trucks, 75, 79, 85, 111, 149f
Turpentine, 78, 88
Turtles, 81, 89, 111, 350
Twins, 4

Undesirable language, 397
Units of experience, 126ff, 144ff, 147ff, 315 (*see also* Interest *and Chapter IX*)

Vacation, 137, 144, 292
Valentines, 137f, 216, 230
Vegetable dye, 180

Vegetables, 68, 142, 144, 338f
Velocipedes, 75, 85, 193, 195, 377
Ventilation, 58, 61, 68
Vision, 17, 58f, 207, 265, 274f, 286, 362ff, 366f, 368, 369ff, 380ff
Visiting, home-school, 424f
Vocabulary, 3f, 153, 208, 289ff, 379, 397
Voice, 29, 170, 208, 225f, 228, 289, 292, 301, 386

Wagons, 80, 85, 105, 193, 377
Walls, 59, 80, 83
Washington, George, 138
Washroom, 48, 59, 113f
Waste materials, 79f, 185f
Wastebasket, 75, 84, 168, 172
Water, 59, 114, 282, 292, 321, 323ff, 327ff
Watering can, 79, 89
Wax, 58, 181
Weather, 58, 73, 292, 320ff
Weaving, 17; roving, 87, 93
Weight, 1f, 63, 384
Wheel toys, 73, 75, 85, 193, 195
Whooping cough, 66f
Wind, 58, 73, 283, 322, 328
Windows, 58, 326
Winter, 58, 73, 132, 137, 215, 230, 326ff
Wood, 59, 78, 88, 93, 97, 106, 132, 136, 146, 184f
Work period, 21, 27, 69, 106, 120f, 160ff, 166ff, 170, 194, 289, 291
Workbench, 84, 167f, 170
Writing, 101, 148, 154f, 297ff
Written reports, 422

Xylophone, 194, 245

Yard, 57, 195 (see *also* Playground)
Yarn, 80, 88, 93, 97

Zoo, 137, 348f